

TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DRESDEN

Thermische und elektrische Transportuntersuchungen an niederdimensionalen korrelierten Elektronensystemen

Dissertation
zur Erlangung des wissenschaftlichen Grades
Doktor rerum naturalium

vorgelegt von

Frank Steckel
geboren am 26.12.1987 in Dresden

Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden
Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Dresden
Fachrichtung Physik

2015

Eingereicht am 20.05.2015

Disputation am 27.10.2015

1. Gutachter: Prof. Dr. Bernd Büchner

2. Gutachter: Prof. Dr. Rüdiger Klingeler

Kurzdarstellung

In dieser Arbeit werden Messungen der elektrischen und thermischen Transportkoeffizienten an einem antiferromagnetisch ordnenden Iridat und FeAs-basierten Hochtemperatursupraleitern vorgestellt und analysiert.

Iridate sind Materialien mit starker Spin-Bahn-Kopplung. In dem zweidimensionalen Vertreter Sr_2IrO_4 führt diese Kopplung zu isolierendem Mott-Verhalten mit gleichzeitiger antiferromagnetischer Ordnung der gekoppelten Spin-Bahn-Momente. Somit stellt Sr_2IrO_4 ein Modellsystem für die Untersuchung magnetischer Anregungen dieser Momente in Iridaten dar. Die Analyse der Wärmeleitfähigkeit von Sr_2IrO_4 liefert erstmals klare Hinweise auf magnetische Wärmeleitung in den Iridaten. Die extrahierte magnetische freie Weglänge gibt Aufschluss über die Streuprozesse der zum Wärmetransport beitragenden Magnonen und lässt Schlüsse über die Anregungen des gekoppelten Spin-Bahnsystems zu.

Die FeAs-Hochtemperatursupraleiter haben aufgrund ihrer geschichteten Kristallstruktur einen hauptsächlich zweidimensionalen Ladungstransport. Die Phasendiagramme dieser Materialien setzen sich aus Ordnungsphänomenen zusammen, die Magnetismus, Supraleitung und eine Strukturverzerrung umfassen. Das Hauptaugenmerk richtet sich auf die Reaktion der Transportkoeffizienten mit den sich ausbildenden Phasen in Vertretern der 111- und 122-Familien unter chemischer Dotierung innerhalb und außerhalb der Schichtstruktur. Mithilfe von Widerstand und magnetischer Suszeptibilität lassen sich Phasendiagramme der verschiedenen Supraleiterfamilien konstruieren. In ausgewählten Fällen werden der Hall-Koeffizient und elektrothermische Transporteffekte genutzt, um das Phasendiagramm näher zu erforschen. Der Großteil der Untersuchungen zeigt omnipräsente elektrische Ordnungsphänomene, die als nematische Phase bezeichnet werden. Die Messdaten zeigen, dass die Wärmeleitfähigkeit und der Nernst-Koeffizient dominant von Fluktuationen, die der nematischen Phase vorausgehen, beeinflusst werden. Aus den Ergebnissen der Nernst-Daten an dotiertem BaFe_2As_2 werden Schlüsse über die der nematischen Phase zugrunde liegenden Mechanismen des korrelierten Elektronensystems gezogen.

Abstract

In this work electrical and thermal transport measurements of an antiferromagnetically ordered iridate and of superconducting FeAs-based high-temperature superconductors are presented and analyzed.

The iridates are compounds with strong spin-orbit coupling. In the two-dimensional representative Sr_2IrO_4 this yields isolating behavior with simultaneous antiferromagnetically ordered spin-orbit moments. Thus, Sr_2IrO_4 is a model system for studying magnetic excitations in iridates. The analysis of the heat transport yields for the first time clear-cut evidence for magnetic heat conductivity in iridates. The extracted magnetic mean free path uncovers scattering processes of the magnons contributing to the heat transport and draws conclusions about the excitations of the spin-orbit coupled system.

The FeAs-superconductors have mainly two-dimensional transport of carriers due to their layered crystal structure. The phase diagrams of these materials consist of ordering phenomena of magnetism, superconductivity and structural distortion. The main focus is on the reaction of the transport coefficients to the developed phases in representatives of the 111- and 122-families upon chemical doping in and out of the two-dimensional plane. With the help of resistivity and magnetic susceptibility phase diagrams are constructed. In selected cases, the Hall coefficient as well as electro-thermal transport coefficients are used to study the phase diagram in detail. The majority of these investigations yield omnipresent electrical ordering phenomena, which are named nematic phase. The measurement of the heat conductivity and the Nernst coefficient in doped BaFe_2As_2 show that these transport coefficients are dominantly influenced by fluctuations which are preceding the nematic phase. From the Nernst data conclusions are deduced about the driving mechanisms of the correlated electron system yielding the phase transitions.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Transport	5
2.1.1. Elektrische Leitfähigkeit	7
2.1.2. Wärmeleitfähigkeit	12
2.1.3. Thermoelektrische Leitfähigkeit	17
2.2. Supraleitung	24
2.2.1. FeAs-basierte Supraleiter	27
2.2.2. Nematische Ordnung	31
3. Methoden	37
3.1. Probenhandhabung	37
3.2. Messmethodik	38
3.2.1. Widerstand und Hall-Effekt	38
3.2.2. Wärmeleitfähigkeit	40
3.2.3. Seebeck-Effekt	44
3.2.4. Nernst-Effekt	45
3.3. Messsystem	46
3.4. Abschätzung der Messunsicherheit	48
4. Sr_2IrO_4	49
4.1. Einleitung	49
4.2. Wärmeleitfähigkeitsmessung	53
4.3. Diskussion	55
4.4. Zusammenfassung	62
5. NaFeAs	63
5.1. Einleitung	63
5.2. Kristallherstellung und Zusammensetzung	65
5.3. Rh-dotiertes NaFeAs	66

5.3.1.	Messungen	66
5.3.2.	Diskussion	82
5.4.	Pd, Ni, Cr, Mn-dotiertes NaFeAs	83
5.4.1.	Messungen	84
5.4.2.	Diskussion	87
5.5.	Zusammenfassung	88
6.	BaFe₂As₂	89
6.1.	Messungen an Rb-dotiertem BaFe ₂ As ₂	92
6.1.1.	Spezifischer Widerstand	92
6.1.2.	Magnetisierung	95
6.1.3.	Phasendiagramm	99
6.1.4.	Hall-Koeffizient	100
6.1.5.	Diskussion	104
6.2.	Messungen an Rh-dotiertem BaFe ₂ As ₂	106
6.2.1.	Spezifischer Widerstand und Hall-Effekt	106
6.2.2.	Seebeck-Effekt	113
6.2.3.	Nernst-Effekt	116
6.2.4.	Wärmeleitung	121
6.2.5.	Diskussion	126
6.3.	Zusammenfassung	132
7.	Zusammenfassung	137
A.	Anhang	141
	Literaturverzeichnis	143

1. Einleitung

Korrelierte Elektronensysteme sind seit jeher eine Quelle neuer Physik in der Festkörperforschung. Eine der bekanntesten Auswirkungen stark korrelierter Elektronensysteme ist der antiferromagnetische Mott-isolierende Zustand in halbgefüllten Elektronenbändern, die sich nach einfacher Bandtheorie perfekt metallisch verhalten müssten.

Dieses Verhalten lässt sich gut im Rahmen des Wechselspiels zwischen kinetischer Energie und lokaler Coulomb-Abstoßung der elektrischen Ladungsträger verstehen. Beides sind die essentiellen Bestandteile des sogenannten Hubbard-Modells, das eine wichtige Theorie für korrelierte Elektronensysteme darstellt. Es beschreibt die elektronischen Korrelationen, das heißt die Wechselwirkungen, in einem Vielteilchenmodell und besteht aus zwei konkurrierenden Termen: erstens der kinetischen Energie, die delokalisierte Ladungen in Bändern darstellt und zweitens der Coulomb-Abstoßung zwischen den Ladungsträgern. Im Grenzfall verschwindender kinetischer Energie sind die Elektronen lokalisiert und befinden sich auf einem scharfen Energieniveau. Lässt man eine kleine kinetische Energie der Elektronen zu, wird aus dem scharfen Niveau ein Band. Liegt gerade ein halbgefülltes Band vor, sind die Elektronen in diesem Band lokalisiert und es entsteht ein sogenannter Mott-Isolator. Durch die kleine kinetische Energie sind virtuelle Sprünge zwischen zwei Elektronenplätzen denkbar. Da in diesem Falle zwei Elektronen am selben Platz wären, müssen sie nach dem Pauli-Prinzip einen entgegengesetzten Spin haben. Daraus resultiert, dass benachbarte lokalisierte Elektronen einen antiparallelen Spin besitzen müssen und somit eine antiferromagnetische Ordnung entsteht. Dieser Grundzustand lokalisierter, geordneter Momente wird gerade durch das Heisenberg-Modell, das nur nächste-Nachbar-Wechselwirkungen betrachtet, beschrieben.

Große Bedeutung hat das Heisenberg-Modell für die geschichteten Kuprate, in denen durch die Korrelation des Elektronensystems niedrigdimensionale Quantenmagnete realisiert werden. In den vergangenen Jahren wurden diese intensiv erforscht [1–3]. Dabei hat sich die Messgröße des magnetischen Wärmetransports als Sonde für die Dynamik, im Speziellen die Anregung und Streuung, der magnetischen Anregungen herausgestellt [4].

In Systemen mit größeren Orbitalradien als zum Beispiel in den Kupraten, wird die Coulomb-Abstoßung geringer und dadurch die Lokalisation der Ladungsträger schwächer. Durch die gleichzeitig extrem anwachsende Spin-Bahn-Kopplung können die Spins nicht

mehr einzeln betrachtet werden. Die Kopplung der Spins mit den Bahndrehimpulsen führt zu einem effektiven Moment und es kommt zur Bandaufspaltung mit sehr schmalen Bandbreiten. In diesem Fall reicht schon eine vergleichsweise schwache Coulomb-Abstoßung, um für halbgefüllte Bänder einen Spin-Bahn-induzierten Mott-isolierenden Grundzustand zu erreichen. Iridate, in denen solch ein antiferromagnetisch gekoppelter Grundzustand existiert, stellen die neueste Entdeckung auf dem Gebiet der Quantenmagnete dar und man erhofft sich neue Modellsysteme zur Untersuchung des Quantenmagnetismus. Es stellt sich die Frage, ob elementare Anregungen des gekoppelten Spin-Bahn-Moments ebenfalls zum Wärmetransport beitragen können.

Der isolierende Mott-Hubbard-Grundzustand ist daneben aber auch als Quelle neuer emergenter Quantenzustände bekannt, wobei die Hochtemperatursupraleitung sicherlich das bekannteste Beispiel ist [5, 6]. Sie ist eine intensiv untersuchte Phase und entsteht bei Dotierung der Kuprat-Ausgangsmaterialien. Allerdings ist der Kopplungsmechanismus der unkonventionellen Supraleitung bis heute nicht verstanden [7]. Die phononenvermittelte Elektronenkopplung in den elementaren Supraleitern ist jedenfalls nicht die treibende Kraft für die Bildung der Cooper-Paare.

Eine jüngere Entdeckung im Bereich der unkonventionellen Supraleitung ist die Entstehung dieser supraleitenden Phase mit Cooper-Paaren in dotierten Pniktiden und Chalkogeniden [8–10]. Zwar ist die Ausgangssubstanz dieser quasi zweidimensionalen Fe-basierten Verbindungen kein Mott-Isolator, aber ihr Grundzustand ist ebenfalls durch eine antiferromagnetische Ordnung in Form einer Spindichtewelle (SDW) gekennzeichnet. Diese beschreibt eine magnetische Ordnung mit einem Wellenvektor, der nicht zwingend die gleiche Periodizität wie das Kristallgitter haben muss. Der Wellenvektor der SDW ist dabei gleich einem Nesting-Vektor, der große Teile der Fermifläche aufeinander abbildet. Dieser Grundzustand lässt sich in Anlehnung an die Kuprate ebenfalls mit dem Hubbard-Modell erklären. Es beschreibt, für eine im Vergleich zu den Kupraten höhere kinetische Energie, eine Instabilität zu einer SDW mit einem Wellenvektor abhängig von der Bandfüllung. In mehrdimensionalen Systemen kann es bei schwacher Kopplung dazu kommen, dass nur Teile der Fermifläche an der Bildung der SDW mit lokalisierten Momenten beteiligt sind und ein itineranter Zustand bestehen bleibt. Gleichzeitig bilden sich in den Pniktiden und Chalkogeniden Anisotropien des elektronischen Systems in der orbitalen Ordnung und im Spinsystem. Diese elektronische Ordnung nennt man nematische Phase. Unklar ist, ob der magnetisch geordnete Grundzustand durch eine einfache Instabilität aufgrund eines Nesting-Vektors oder durch die Anisotropie des elektronischen Systems in der nematischen Phase hervorgerufen wird.

Erst durch ausreichende Unterdrückung der magnetischen Ordnung entsteht aus diesem Grundzustand Supraleitung, ähnlich wie in den Kupraten. Da nicht klar ist, welche

elektronische Wechselwirkung zum Grundzustand in den Ausgangssubstanzen führen, ist auch der Kopplungsmechanismus der Supraleitung in den Fe-basierten Supraleitern entsprechend unbekannt.

Wie schon im Zusammenhang mit den niederdimensionalen Quantenmagneten erwähnt, sind neben dem Wärmetransport auch Untersuchungen des elektrischen und elektrothermischen Transports essentielle Methoden zur grundlegenden Charakterisierung der intrinsischen Eigenschaften von Festkörpern. Gleichzeitig sind die Transportkoeffizienten in ihrer Gesamtheit in der Lage, die Anregung und Streuung von Ladungs- und wärmetransportierenden Teilchen zu untersuchen.

Der elektrische Transport spielt unter den Transportkoeffizienten eine herausragende Rolle, da er eine recht unkomplizierte Messmethode mit schnellen Ergebnissen über grundlegende physikalische Eigenschaften des untersuchten Materials ist. Der Nachweis der Supraleitung gelang beispielsweise zuerst mit dem auf verschwindend geringe Werte springenden Widerstand in Quecksilber [11]. Auch heutzutage ist der Widerstand neben der magnetischen Suszeptibilität noch das Mittel der Wahl zum Nachweis der supraleitenden Phase. Gleichzeitig liefert der Widerstand elementare Aussagen über die elektronischen Bänder in Festkörpern, indem er charakterisiert, ob sich ein Material isolierend, halbleitend oder metallisch verhält. Er wird vor allem auch genutzt, um ungewöhnliche Phasen, wie die SDW, Strukturverzerrungen oder die Supraleitung zu charakterisieren.

Die Wärmeleitfähigkeit hingegen charakterisiert die Fähigkeit eines Materials, Wärme zu transportieren. Sie ist eine Messmethode, die neben den Anregungen des Gitters im gesamten Volumen des Festkörpers auch den Wärmetransport der Elektronen und potentieller magnetischer Anregungen untersucht. Weitere Koeffizienten wie der Seebeck- und der Nernst-Koeffizient bilden die elektrische Antwort eines Materials auf diesen thermischen Gradienten ab. Sie hängen von Details der Bandstruktur und der Fermiflächentopologie ab, sodass sie sich nutzen lassen, um nach Änderungen im elektronischen System, speziell Phasenübergängen, zu suchen.

Aus dem breiten Spektrum emergenter Quantenzustände der korrelierten Elektronensysteme werden in der vorliegenden Arbeit die Spin-Bahn-induzierten Mott-Isolatoren und die Fe-basierten Supraleiter besonders berücksichtigt. Zur Analyse dieser korrelierten Systeme wird als integraler Bestandteil der temperaturabhängige elektrische und thermische Transport genutzt.

Ganz konkret wird das geschichtete Iridat Sr_2IrO_4 als Spin-Bahn-induzierter Mott-Isolator mit Wärmeleitfähigkeitsmessungen parallel und senkrecht zu den Gitterebenen untersucht. Diese Messungen bilden die Grundlage für eine erstmalige Analyse des potentiellen magnetischen Beitrags der gekoppelten Spin-Bahn-Momente zum Wärmetransport.

Die beiden zur Untersuchung ausgewählten Ausgangsmaterialien für Hochtemperatur-

Supraleitung sind NaFeAs und BaFe_2As_2 . Beide Materialien haben quasi zweidimensionale FeAs-Ebenen als Baustein, weshalb diese Materialien als FeAs-basierte Supraleiter bezeichnet werden. Zur Untersuchung der sich ausbildenden supraleitenden Phase werden die Materialien dotiert. NaFeAs bildet den Ausgangspunkt für formale Elektronendotierung an der Fe-Position mit Rh. Das Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung des Phasendiagramms mit Hilfe des Widerstands und der magnetischen Suszeptibilität. Daneben werden exemplarisch weitere Elemente dotiert und ihr Einfluss auf die supraleitende Phase untersucht. Im Vergleich mit bekannten Phasendiagrammen anderer Substituenten lassen sich Schlüsse darüber ziehen, auf welche Parameter die supraleitende Phase unter Dotierung reagiert. In BaFe_2As_2 wird formale Lochdotierung an der Ba-Position mit Rb bis hin zur vollständigen Substitution von Ba zur Charakterisierung des Phasendiagramms genutzt.

Um im nächsten Schritt mit den bekannten Phasendiagrammen die nematische Phase und deren Fluktuationsbereich näher zu studieren, werden die Messungen von Widerstand und Hall-Effekt im Rh-dotierten NaFeAs durchgeführt. Im ebenfalls Rh-dotierten BaFe_2As_2 bilden die Ergebnisse der Messungen der Wärmeleitfähigkeit, des Seebeck- und des Nernst-Koeffizienten eine fundierte Grundlage zur Analyse der nematischen Fluktuationen im gesamten Phasendiagramm. Diese Ergebnisse lassen Schlussfolgerungen über die primäre Art des Fluktuationskanals und damit über die zugrunde liegenden Mechanismen der elektronischen Ordnung zu.

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in mehrere Abschnitte, in denen theoretische Grundlagen, experimentelle Messergebnisse und deren Diskussion beschrieben sind. Im Kapitel 2 werden zunächst die essentiellen Grundlagen des elektrischen, thermischen und elektrothermischen Transports hergeleitet. Es folgt ebenso eine Beschreibung der Grundzüge der Supraleitung in den FeAs-Verbindungen und die ihnen eigene nematische Phase. Für die umfangreichen und zeitaufwendigen Messungen im Tieftemperaturbereich wurden verschiedenste Versuchsaufbauten und Messmethoden benutzt. Im Kapitel 3 werden die Messmethodik und die Messanlagen detailliert erläutert. Die dann folgenden Kapitel beinhalten konkrete Analysen bestimmter Verbindungen: im Kapitel 4 - die Analyse der Wärmeleitfähigkeitsmessungen an dem Iridat Sr_2IrO_4 und in den Kapiteln 5 und 6 - die elektrischen und thermischen Transportmessungen an dotiertem NaFeAs und BaFe_2As_2 . Alle Untersuchungen konzentrieren sich dabei auf die Charakterisierung der elektronischen Phasendiagramme und der nematischen Fluktuationen.

2. Grundlagen

2.1. Transport

Der elektrische und thermische Ladungsträgertransport in Festkörpern im stationären Zustand, das heißt $\frac{\partial}{\partial t} = 0$, ist ein Effekt erster Ordnung. Daraus folgt, dass die makroskopischen Gleichungen, die die Abhängigkeit der Stromdichte \vec{j} vom Feld beschreiben, in dieser Ordnung linear sein müssen¹. Aus der geforderten Linearität und der Existenz der elektrischen \vec{j}_e und thermischen Stromdichten \vec{j}_Q sowie der den Strom hervorrufenden Felder, nämlich das elektrische Feld \vec{E} und dem thermischen Gradienten ∇T , ergibt sich die folgende Gleichung:

$$\begin{pmatrix} \vec{j}_e \\ \vec{j}_Q \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \bar{\sigma} & \bar{\alpha} \\ T\bar{\alpha} & \bar{\kappa} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{E} \\ -\nabla T \end{pmatrix}. \quad (2.1.1)$$

Die auftretenden linearen Proportionalitätskoeffizienten sind die Transporttensoren. Die Diagonalelemente sind $\bar{\sigma}$, die elektrische Leitfähigkeit, und $\bar{\kappa}$, die Wärmeleitfähigkeit. Das Nichtdiagonalelement besteht aus $\bar{\alpha}$, dem Peltiertensor, entsprechend einer thermoelektrischen Leitfähigkeit. Die Transporttensoren charakterisieren in ihrer Gesamtheit die Reaktion der Stromdichten in einem Festkörper auf äußere konstante Felder. Dabei sind die Transporttensoren selbst als 3×3 Matrix entsprechend der drei Raumrichtungen zusammengesetzt. Da für die folgenden Betrachtungen eine zweidimensionale Abhängigkeit der Ströme ausreicht, folgt ein Beispiel der elektrischen Leitfähigkeit in x - und y -Richtung:

$$\bar{\sigma} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} \end{pmatrix}. \quad (2.1.2)$$

Jedes σ_{ij} ist einzeln vom Magnetfeld B abhängig. Gerade die Nichtdiagonalelemente der Transporttensoren verschwinden für $B = 0$, solange der Kristall mindestens die orthorhombische oder eine höhere Kristallsymmetrie besitzt [14].

Eine Analyse dieser Tensoren liefert einen guten Einblick in das Verhalten der Ladungsträger in dem jeweiligen Material. Die Messung der Koeffizienten ist möglich, indem man

¹Die Betrachtungen in diesem Kapitel bauen zum großen Teil auf den Lehrbüchern von Ziman auf [12, 13], in denen sich ausführlichere Herleitungen finden.

äußere Rahmenbedingungen vorgibt. Zum Beispiel für den Fall, dass nur \vec{E} und \vec{j}_e von Null verschieden sind, folgt:

$$\vec{j}_e = \bar{\sigma} \vec{E}. \quad (2.1.3)$$

Das ist der als Ohmsches Gesetz bekannte Zusammenhang der elektrischen Leitfähigkeit mit Stromdichte und Feld. Die thermische Leitfähigkeit $\bar{\kappa}$ ist definiert als der Proportionalitätsfaktor zwischen thermischer Stromdichte und Temperaturgradienten:

$$\vec{j}_Q = -\bar{\kappa} \nabla T. \quad (2.1.4)$$

Unter der Voraussetzung $\vec{j}_e = 0$ folgt aus Gleichung (2.1.1):

$$\vec{E} = \bar{\sigma}^{-1} \bar{\alpha} \nabla T. \quad (2.1.5)$$

Trotz der Bedingung, dass kein elektrischer Strom fließt, ergibt sich die Existenz eines elektrischen Feldes. Dieser Effekt, hervorgerufen durch den thermischen Gradienten, heißt Seebeck-Effekt mit dem Proportionalitätsfaktor S :

$$\vec{E} = \bar{S} \nabla T. \quad (2.1.6)$$

Durch Vergleich mit (2.1.5) folgt:

$$\bar{S} = \bar{\sigma}^{-1} \bar{\alpha}. \quad (2.1.7)$$

Im Folgenden werden die einzelnen Transportkoeffizienten näher betrachtet, vor allem hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Temperatur und dem Magnetfeld. Die Grundlage dafür legt das einfache kinetische Modell, in dem die Träger von Ladung und Wärme als freie Teilchen, deren Bewegung nur durch Stöße unterbrochen wird, beschrieben werden. Im simplen Drude-Modell ist die Zeit zwischen zwei Stößen unabhängig von Energie und Impuls. Eine realistischere Behandlung des Transports von Wärme und Ladung ist mit der Boltzmann-Theorie möglich [12, 15]. Das zentrale Konzept dieser Theorie ist die Existenz einer Verteilungsfunktion $f_k(\vec{r})$, die die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen im Zustand k am Ort \vec{r} zu finden, repräsentiert. Um nun eine lösbare Gleichung zu erhalten, müssen verschiedene Näherungen angenommen werden. Das ist einerseits die Linearisierung, wobei angenommen wird, dass $f_k(\vec{r})$ nur in linearer Form von der Fermi-Dirac-Gleichverteilungsfunktion f^0 abweicht. Andererseits benutzt man die Relaxationszeitnäherung, nach der eine typische Zeit τ zwischen zwei Streuprozessen vergeht [15]:

$$\frac{df_k(\vec{r})}{dt} = \frac{f_k(\vec{r}) - f^0}{\tau}. \quad (2.1.8)$$

Die Verteilungsfunktion wird neben dem Streueffekt von verschiedenen Beiträgen beeinflusst. Das kann zum Beispiel ein Temperaturgradient sein, der die Teilchen mit der Geschwindigkeit v_k driften lässt. Die Näherung erfolgt unter der Annahme, dass die Temperaturänderung hauptsächlich durch die thermische Verbreiterung der Fermi-Dirac-Funktion zustande kommt:

$$\frac{df_k(\vec{r})}{dt} = v_k \frac{\partial f_k(\vec{r})}{\partial r} \approx v_k \frac{\partial f^0}{\partial T} \nabla T. \quad (2.1.9)$$

Ein ähnlicher Ausdruck lässt sich für den Einfluss des elektrischen Feldes als:

$$\frac{df_k(\vec{r})}{dt} = \frac{e}{\hbar} E \frac{\partial f_k(\vec{r})}{\partial k} \approx e v_k \frac{\partial f^0}{\partial E_k} E \quad (2.1.10)$$

schreiben. Zusammen ergeben die drei beitragenden Teile im stationären Fall der linearisierten Boltzmann-Gleichung [15]:

$$f_k(\vec{r}) = f^0 - \tau \cdot v_k \left(\frac{\partial f^0}{\partial T} \nabla T + e \frac{\partial f^0}{\partial E_k} E \right). \quad (2.1.11)$$

Für den impulsabhängigen elektrischen Transport gilt die Integralgleichung:

$$j_e = \int v_k e f_k dk. \quad (2.1.12)$$

Setzt man f_k ein, ist es möglich, Lösungen für die elektrische Stromdichte und damit für die Transportkoeffizienten zu errechnen. In analoger Weise lassen sich Lösungen für die thermischen Transportkoeffizienten mit der thermischen Stromdichte berechnen [12, 15].

2.1.1. Elektrische Leitfähigkeit

Alle in diesem Abschnitt getroffenen Überlegungen gelten für den Fall, dass kein Temperaturgradient vorhanden ist, das heißt $\nabla T = 0$.

Elektrischer Widerstand

Aus Gleichung (2.1.3) mit dem Tensor der elektrischen Leitfähigkeit folgt unter der Annahme, dass das elektrische Feld nur in x -Richtung wirkt und die Nichtdiagonalelemente der Leitfähigkeit Null sind: $j_{e_x} = \sigma_{xx} E_x$. Im Folgenden soll der Zusammenhang zwischen mikroskopischen Prozessen und der elektrischen Leitfähigkeit näher beleuchtet werden.

Im einfachen Drude-Modell, also ein Fermigas freier Elektronen, gilt, dass die Teilchen elastische Stöße mit dem Gitter oder mit Störatomen, aber keine Wechselwirkungen untereinander haben. Nimmt man an, dass diese Teilchen dem Pauli-Prinzip unterliegen, kann

man die Newtonsche Kraftgleichung auf ein einzelnes Elektron anwenden:

$$\vec{F} = m \frac{d\vec{v}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt} . \quad (2.1.13)$$

\vec{F} sind die äußeren wirkenden Kräfte, m die Elektronenmasse, \vec{v} die Geschwindigkeit der Teilchen und \vec{k} der korrespondierende Wellenvektor.

Äußere Kräfte, die auf ein Elektron mit der Ladung $q = -e$ wirken können, sind das elektrische Feld \vec{E} und das Magnetfeld \vec{B} . Diese ergeben die Lorentzkraft:

$$\vec{F} = e \left(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B} \right) . \quad (2.1.14)$$

Ist das Magnetfeld $B = 0$, ergibt sich aus (2.1.14) und (2.1.13):

$$\delta\vec{k} = -e \frac{t}{\hbar} \vec{E} . \quad (2.1.15)$$

Nach einer Zeit t wird das Elektron gestreut, daraus ergibt sich die mittlere Lebenszeit der Elektronen $t = \tau$. Dadurch verschiebt sich die Fermikugel als Ganzes im \vec{k} -Raum um den Wert $\delta\vec{k} = -e\vec{E}\frac{\tau}{\hbar}$. Bei konstantem Feld \vec{E} wird die Fermikugel in einem Gleichgewichtszustand enden, der von dem elektrischen Feld und der mittleren Lebenszeit abhängt. Für den Gleichgewichtszustand lässt sich die elektrische Stromdichte ausrechnen. Sie ist definiert als das Produkt aus Ladungsträgerkonzentration n , Ladung q und der mittleren Geschwindigkeit der Ladungsträger \vec{v} :

$$\vec{j}_e = n e \vec{v} . \quad (2.1.16)$$

Mit $\vec{v} = -e\vec{E}\tau/m$ aus Gleichung (2.1.15) und (2.1.13) kann man das Ohmsche Gesetz herleiten:

$$\vec{j}_e = \frac{n e^2 \tau}{m} \vec{E} . \quad (2.1.17)$$

Im Vergleich mit der Transportgleichung (2.1.3) folgt für die elektrische Leitfähigkeit:

$$\sigma = \frac{n e^2 \tau}{m} . \quad (2.1.18)$$

Das ist das Ergebnis im Drude-Modell der elektrischen Leitfähigkeit. Es basiert auf der einfachen Annahme, dass die Ladungsträger klassische Teilchen sind und lässt das quantenmechanische Fermi-Verhalten der Elektronen außer Acht. Es wird eine einfache Abhängigkeit des Stromflusses im Festkörper von Anzahl und Masse der Ladungsträger, sowie ihrer mittleren Relaxationszeit erhalten. Der spezifische elektrische Widerstand ρ ist definiert

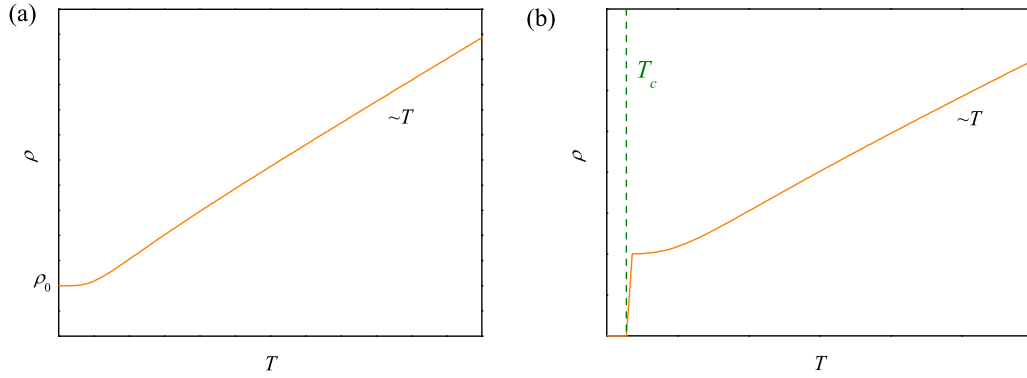


Abbildung 2.1.1.: (a) Schematische Darstellung des Temperaturverlaufes des spezifischen Widerstandes nach Bloch-Grüneisen für Phononenstreuung mit einem Restwiderstand ρ_0 . Für hohe Temperaturen ist der Widerstand linear proportional zur Temperatur. (b) Schematischer Temperaturverlauf eines Supraleiters mit der kritischen Temperatur T_c .

als der Kehrwert der Leitfähigkeit:

$$\rho \equiv \sigma^{-1}. \quad (2.1.19)$$

Der Temperaturverlauf des Widerstandes hängt ab von verschiedenen Streuprozessen. Diese Streuprozesse bedingen unterschiedliche Beiträge zum Widerstand, lassen sich der Regel von Matthiessen folgend aber einfach addieren:

$$\rho_{\text{Gesamt}} = \rho_0 + \rho_{\text{Phononen}} + \rho_i. \quad (2.1.20)$$

Kennt man alle beitragenden Streuprozesse, lässt sich der Temperaturverlauf des Widerstandes berechnen. Für sehr tiefe Temperaturen wird die freie Weglänge l , oder korrespondierend die Relaxationszeit τ , nur durch Streuung an Defekten im Kristallgitter begrenzt. Diese Defekte können entweder Störatome im Gitter, Fehlstellen, oder die Ränder des Materiales sein. Dieser Defektstreuterm ist temperaturunabhängig und legt den minimalen Widerstand ρ_0 fest. Quantenmechanisch betrachtet, handelt es sich bei den Ladungsträgern um Bloch-Wellen, die sich im periodischen Hintergrundpotential des Atomgitters frei bewegen können. Nur unperiodische Strukturen rufen eine Streuung hervor.

Für endliche Temperaturen sind Phononen angeregt und die Phonon-Elektron-Streuung dominiert den elektrischen Transport. Diese wird, durch das aus der Boltzmann-Theorie kommende Bloch-Grüneisen-Gesetz [12]

$$\rho_{\text{Phononen}} = A \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.1.21)$$

gut nachgebildet (vergleiche Abb. 2.1.1(a)). Für hohe Temperaturen $T \gg \theta_D$ vereinfacht sich das Integral zu $0,25(\theta_D/T)^4$, woraus folgt, dass das Bloch-Grüneisen-Gesetz für hohe Temperaturen ein lineares Temperaturverhalten für den Widerstand voraussagt:

$$\rho_{\text{Phononen}} \sim T \quad \text{für} \quad T \gg \theta_D. \quad (2.1.22)$$

Weitere Streuprozesse, die die freie Weglänge der Ladungsträger begrenzen, hier mit ρ_i bezeichnet, können zum Beispiel die Elektron-Elektron-Streuung oder die Elektron-Magnon-Streuung sein. Für beide Streumechanismen gilt: $\rho \sim T^2$ [16–18].

Der Widerstand lässt sich gut nutzen um ungewöhnliche Phasen wie SDW oder Supraleitung aufzuspüren, da diese oft das Temperaturverhalten von ρ beeinflussen. In Supraleitern zum Beispiel springt der Widerstand ρ an der Übergangstemperatur T_c auf einen unmessbar kleinen Wert, schematisch dargestellt in Abb. 2.1.1(b). In dieser Arbeit wird T_c bestimmt als die Temperatur an der $\rho \rightarrow 0$.

Hall-Effekt

Der Hall-Effekt ist das Auftreten eines elektrischen Feldes senkrecht zum Stromfluss, unter dem Einfluss eines Magnetfeldes, das senkrecht zu beiden vorgenannten Richtungen anliegt. Das Magnetfeld ist in z -Richtung definiert $\vec{B} = B\vec{e}_z$. Entsprechend wird die transversale Leitfähigkeit durch das Tensorelement σ_{xy} beschrieben als:

$$j_x = \sigma_{xy}(B)E_y. \quad (2.1.23)$$

Der Hall-Koeffizient ist definiert als das Verhältnis aus elektrischem Feld zu Magnetfeld und Strom, entsprechend dem Verhältnis aus inverser Leitfähigkeit und Magnetfeld:

$$R_H = \frac{E_y}{j_x B} = \frac{\sigma_{xy}^{-1}}{B}. \quad (2.1.24)$$

Aus dem Kräftegleichgewicht aus Lorentz-Kraft und Streuterm für die Elektronen mit Relaxationszeit τ folgt:

$$q(\vec{E} + \vec{v} \times \vec{B}) = \hbar \left(\frac{d}{dt} + \frac{1}{\tau} \right) \delta k. \quad (2.1.25)$$

Mit den Richtungsdefinitionen für Strom und Magnetfeld erhält man für E_y :

$$E_y = -\frac{qB\tau}{m}E_x. \quad (2.1.26)$$

Eingesetzt in die Definition des Hall-Koeffizienten mit dem Strom aus (2.1.17) ergibt sich für den klassischen Fall:

$$R_H = \frac{1}{nq} . \quad (2.1.27)$$

Der Hall-Koeffizient hängt nur von der Ladung der Ladungsträger und ihrer Anzahl ab. Das Vorzeichen von R_H bestimmt sich in diesem Fall einzig durch die Art der Ladungsträger.

Die Herleitung für R_H ist nur gültig im Falle von nur einem zum elektrischen Transport beitragenden Band. Im Falle mehrerer Bänder an der Fermienergie besteht die Leitfähigkeit σ aus der Summe der Beiträge der Einzelbänder i :

$$\bar{\sigma} = \sum_i \bar{\sigma}_i , \quad (2.1.28)$$

mit σ_i aus Gleichung (2.1.18). Diese Gleichung nach der Tensorrechnung invertiert und eingesetzt in (2.1.24) ergibt einen Hall-Koeffizienten als Summe der Werte der Einzelbänder gewichtet mit der Leitfähigkeit der einzelnen Bänder [13]:

$$R_H = \frac{\sum_i R_{H,i} \sigma_i^2}{(\sum_i \sigma_i)^2} . \quad (2.1.29)$$

Der Hall-Koeffizient in einem Mehrbandmetall hängt damit nicht mehr nur von der Anzahl der Ladungsträger, sondern auch von ihren einzelnen Relaxationszeiten τ_i ab. Durch die quadratische Gewichtung der einzelnen Bänder mit den Leitfähigkeiten ist R_H sensitiver als der Widerstand auf Änderungen der Relaxationszeiten, Ladungsträgeranzahlen oder effektiver Massen [19].

Eine interessante Größe, die sich aus den elektrischen Leitfähigkeiten berechnen lässt, ist der Hall-Winkel θ_H . Er ist folgendermaßen definiert:

$$\tan \theta_H = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{xx}} . \quad (2.1.30)$$

Intuitiver ist der Kotangens des Hall-Winkels

$$\cot \theta_H = \frac{\sigma_{xx}}{\sigma_{xy}} = \frac{\rho_{xx}}{\rho_{xy}} = \frac{\rho_{xx}}{R_H B} , \quad (2.1.31)$$

denn dann folgt für das simple Drude-Einbandmodell:

$$\cot \theta_H = \frac{m}{e\tau} . \quad (2.1.32)$$

Der Kotangens des Hall-Winkels ist direkt proportional zur effektiven Streurrate. Für mehrere zum elektrischen Transport beitragende Bänder ist die Abhängigkeit nicht mehr ein-

fach aufzulösen. Eine theoretische Arbeit an 2D Luttinger Flüssigkeiten ergibt für die Kuprate, folgend aus der Fermion-Fermion-Wechselwirkung, $\cot \theta_H \propto T^2$ [20]. In Zn-dotiertem $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ konnte genau diese Temperaturabhängigkeit nachgewiesen werden [21]. Abweichungen vom Exponent 2 werden mit mehreren zum Transport beitragender Bänder erklärt [22]. Festzuhalten ist, dass auch in den FeAs-Supraleitern in vielen Untersuchungen eine Abhängigkeit

$$\cot \theta_H = a + bT^\beta \quad (2.1.33)$$

festzustellen ist. Bisher weicht β in allen Fällen von 2 ab, zum Beispiel in Co und K-dotiertem BaFe_2As_2 [23, 24] und Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [25]. Es ergeben sich Werte für β zwischen 2 und 4, wobei der kleinste Exponent übereinstimmend für die stärksten Dotierkonzentrationen ermittelt wird.

2.1.2. Wärmeleitfähigkeit

Das einfachste Modell für eine Betrachtung von thermischen Transportprozessen in Festkörpern beruht auf der Betrachtung der wärmetransportierenden Teilchen als ideales Gas, in dem nur elastische Stöße zugelassen werden. Diese Idee liegt der kinetischen Theorie zugrunde. Unter dieser Grundvoraussetzung wird der Transport von Wärme als statistischer Prozess betrachtet. Das heißt, zwischen Wegstücken der Länge l , der mittleren freien Weglänge, liegt ein Stoß des Teilchens. Die freie Weglänge hängt mit der Relaxationszeit τ , der Zeit zwischen zwei Stößen, über die Geschwindigkeit v folgendermaßen zusammen:

$$\tau = \frac{l}{v}. \quad (2.1.34)$$

Die nachfolgende Herleitung folgt Ref. [26]. Im Gleichgewicht ist der Teilchenfluss in jede Richtung gleich, daher gilt mit der Teilchenzahl n für jede Richtung:

$$\frac{1}{2}nv. \quad (2.1.35)$$

v stellt die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen in eine der drei Raumrichtungen dar. Gemittelt über den gesamten Raum ist die Geschwindigkeit Null. Betrachtet man den Spezialfall eines stabförmigen Gebietes, in dem ein Ende auf die Temperatur $T + \Delta T$ erwärmt ist, dann wird ein Teilchen, dass von diesem Ende startet, die Wärmeenergie $Q = c_m \Delta T$ transportieren. c_m ist die molare Wärmekapazität pro Teilchen, die über die Teilchenzahl n mit der spezifischen Wärmekapazität $c = c_m n$ zusammenhängt. Der Energietransport hängt von dem Temperaturunterschied wie auch der Wärmekapazität des Teilchens ab. Daraus ergibt sich der herrschende Wärmefluss j_Q aus der Bewegung der

Teilchen und ihrer Energie:

$$j_Q = nv_x c_m \Delta T. \quad (2.1.36)$$

Der Temperaturunterschied zwischen den beiden Endpunkten der freien Weglänge eines Teilchens ergibt sich zu:

$$\Delta T = -\frac{dT}{dx} l. \quad (2.1.37)$$

Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung (2.1.36) ein und ersetzt l mit (2.1.34), erhält man für die Wärmestromdichte:

$$j_Q = -nv_x^2 c_m \tau \frac{dT}{dx}. \quad (2.1.38)$$

Aus der Mittelung über alle Dimensionen d ergibt sich:

$$j_Q = -\frac{1}{d} cvl \frac{dT}{d\vec{r}}. \quad (2.1.39)$$

Gleichzeitig wird die spezifische Wärmekapazität $c = nc_m$ eingesetzt. Verglichen mit dem Diagonalelement aus Gleichung (2.1.4), folgt der einfache Zusammenhang:

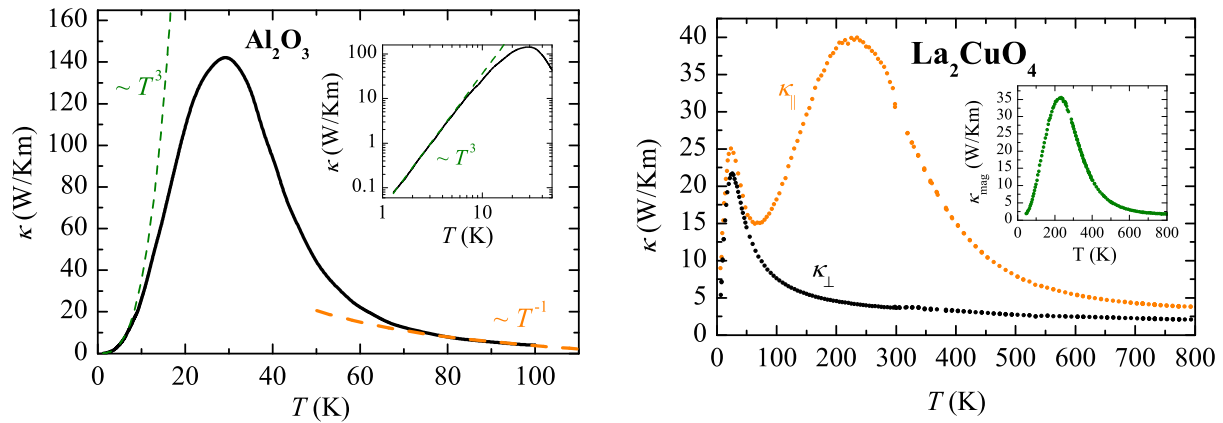
$$\kappa_{xx} = \frac{1}{d} cvl. \quad (2.1.40)$$

Ein ähnliches Ergebnis folgt aus der Beschreibung der Wärmeleitfähigkeit mithilfe der Boltzmann-Gleichung. Nach Linearisieren und in der Relaxationszeitnäherung, die für elastische Streuung gerechtfertigt ist, ergibt sich [12]:

$$\kappa_{xx} = -\frac{1}{d} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{1.BZ} v_k^2 \tau_k \frac{d}{dT} u_k dk = -\frac{1}{d} \frac{1}{(2\pi)^d} \int_{1.BZ} v_k l_k c_k dk. \quad (2.1.41)$$

Vom ersten zum zweiten Schritt wird die spezifische Wärmekapazität $c_k = du_k/dT$ eingesetzt. Dadurch folgt eine Schreibweise wie in Gleichung (2.1.40) mit k -abhängigen Größen, die über die erste Brillouinzone integriert werden. Unter der Voraussetzung von k -unabhängiger freier Weglänge und Geschwindigkeit, wie es für Photonen gilt, ist die Gleichung analog zu (2.1.40).

Wärmetransportierende Teilchen können Phononen, Elektronen und auch Magnonen sein. Die allgemein gültige Gleichung (2.1.41) soll unter dem Gesichtspunkt dieser unterschiedlichen Transportteilchen betrachtet werden.



(a) Wärmeleitfähigkeit von Al_2O_3 [27], der ein rein phononischer Wärmeleiter ist. Für tiefe Temperaturen $T < 10$ K verhält sich $\kappa \sim T^3$, dieser Bereich ist im Inset noch einmal vergrößert dargestellt. Für hohe Temperaturen, unter dem Einfluss der Phonon-Phonon-Streuung, gilt $\kappa \sim 1/T$.

(b) Wärmeleitfähigkeit κ von La_2CuO_4 , einem zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten in Richtung parallel und senkrecht zu den Ebenen. Innerhalb der ab -Ebene tragen die magnetischen Anregungen zum Wärmetransport bei, senkrecht dazu nicht. Die Differenz beider Messungen ergibt die magnetische Wärmeleitfähigkeit κ_{mag} . Messung von O. Mityashkin und A. Mohan [28, 29].

Abbildung 2.1.2.: Beispieldaten der Wärmeleitfähigkeit repräsentativer Materialien.

Phononische Wärmeleitfähigkeit

Für die Phononen können sofort Schlussfolgerungen über das Tieftemperaturverhalten der Wärmeleitfähigkeit gezogen werden. Bei tiefen Temperaturen wird die freie Weglänge konstant sein und nur durch die Kristallgrenzen begrenzt. Gleichzeitig sind nur sehr wenige Phononenmoden, abhängig von der Temperatur, angeregt, die die Gitterwärmekapazität für $T \ll \theta_D$ in der Debye-Näherung $c \sim T^3$ variieren lassen. Mit (2.1.40) folgt, dass die Wärmeleitfähigkeit für tiefe Temperaturen den gleichen Temperaturverlauf hat:

$$\kappa_{xx} \sim T^3 \quad (2.1.42)$$

Für sehr reine Einkristalle konnte dieses Verhalten nachgewiesen werden. Ein Beispiel ist mit Al_2O_3 in Abb. 2.1.2(a) gezeigt. Steigt die Temperatur, werden irgendwann alle Phononenmoden angeregt sein und die spezifische Wärmekapazität sättigt an ihrem Dulong-Petit-Wert $C = 3Nk_B$. Wenn aber alle Phononenmoden besetzt sind, wird die Streuung zwischen den Phononen selbst die freie Weglänge begrenzen. Das geschieht durch die Umklappstreuung, die die freie Weglänge der Phononen l begrenzt. Die Umklappstreuung ist abhängig von der Phononenzahl n , die sich mit der Bose-Einstein-Statistik

$$n = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \quad (2.1.43)$$

beschreiben lässt. Aus der Debye-Theorie ergibt sich eine Näherung für die Frequenz ω zu:

$$\omega \approx \frac{k_B \theta_D}{\hbar}. \quad (2.1.44)$$

Das führt zu:

$$l \sim \frac{1}{n} \approx \exp\left(\frac{\theta_D}{T}\right) - 1. \quad (2.1.45)$$

Für sehr hohe Temperaturen folgt daraus für die freie Weglänge

$$l \approx \frac{\theta_D}{T} \sim \frac{1}{T}. \quad (2.1.46)$$

Das heißt, in dem Temperaturbereich in dem c schon konstant ist, wird die Wärmeleitfähigkeit nur durch die Begrenzung der freien Weglänge l bestimmt, sodass sich κ_{xx} proportional zum Inversen der Temperatur verhält [30]

$$\kappa_{xx} \sim \frac{1}{T}. \quad (2.1.47)$$

Auch dieser Fall kann in Abb. 2.1.2(a) geprüft werden.

Elektronische Wärmeleitfähigkeit

Neben den Phononen tragen die Elektronen ebenfalls zur Wärmeleitung bei, falls der betrachtete Festkörper kein Isolator ist. Um den Beitrag der Elektronen zu beschreiben, setzt man wieder bei Gleichung (2.1.40) an. Die spezifische Wärmekapazität c der Elektronen ergibt sich aus der Menge an Wärme, die ein Elektron pro Temperaturänderung speichern kann:

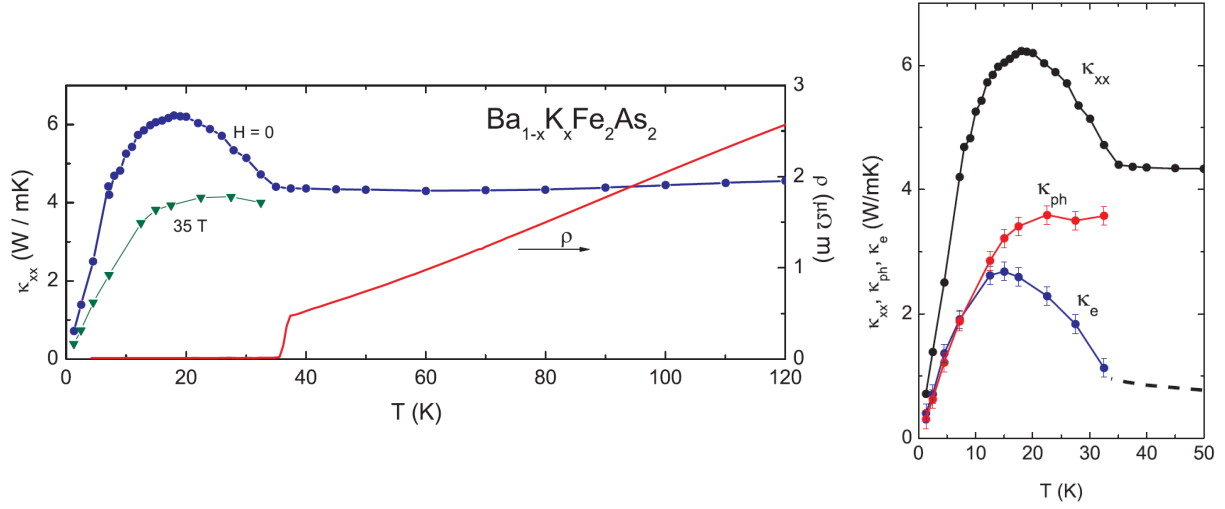
$$c = \frac{\delta U}{\delta T}. \quad (2.1.48)$$

Da aber nur Elektronen nahe der Fermi-Energie überhaupt am Transport teilnehmen und Energie aufnehmen können, muss man die Fermi-Statistik für Elektronen berechnen und erhält für die spezifische Wärmekapazität

$$c = \frac{1}{2} \pi^2 n k_B^2 \frac{T}{E_F}. \quad (2.1.49)$$

Eingesetzt in (2.1.40) folgt mithilfe von $l = v_F \tau$ für die Wärmeleitfähigkeit:

$$\kappa_{el} = \frac{\pi^2 n k_B^2 T \tau}{3m}. \quad (2.1.50)$$



(a) Wärmeleitfähigkeit κ_{xx} (blaue Punkte) und spezifischer Widerstand (rote Linie). Unterhalb von T_c steigt κ_{xx} stark an. Die grünen Dreiecke zeigen die Wärmeleitfähigkeit im angelegten Magnetfeld von 35 T. Der Anstieg wird durch einen Anstieg von κ_e durch Quasiteilchen in der supraleitenden Phase verursacht.

(b) Aus der Messung von $\kappa_{xx}(B)$ und $\kappa_{xy}(B)$ lassen sich mithilfe eines Modells für die Streuung der Wärmetransportteilchen an Flussschläuchen die einzelnen Beiträge zu κ extrahieren.

Abbildung 2.1.3.: Wärmeleitfähigkeit von K-dotiertem BaFe_2As_2 aus [31].

Damit lässt sich das Verhältnis aus elektronischer Wärmeleitfähigkeit und elektrischer Leitfähigkeit σ (2.1.18) bestimmen. Es zeigt sich, dass das Verhältnis

$$\frac{\kappa}{\sigma} = \frac{\pi^3}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T \quad (2.1.51)$$

nur von der Temperatur und einer Konstanten $L = \kappa/\sigma T$ abhängt. Für L ergibt sich der Wert $L = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ W}\Omega/\text{K}^2$. Es lässt sich, falls der elektrische Widerstand eines Materials bekannt ist, die entsprechende elektrische Wärmeleitfähigkeit

$$\kappa_{el} = \frac{LT}{\rho} \quad (2.1.52)$$

berechnen. Diesen Zusammenhang nennt man Wiedemann-Franz-Gesetz nach seinen Entdeckern.

Ein interessantes Wechselspiel der beiden Beiträge von den Phononen und den Elektronen ergibt sich für die Wärmeleitung eines Supraleiters. Elektronen, die zu Cooper-Paaren verbunden sind, nehmen nicht am Wärmetransport teil. Das heißt, ihr Anteil fällt weg. Gleichzeitig wird die Phonon-Elektron-Streuung unterhalb T_c schwächer. Ob die Wärmeleitung an T_c kleiner oder größer wird, hängt vom speziellen Fall des supraleitenden Materials

und den Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und den Phononen ab. Im Falle konventioneller Supraleitung wird κ beim Kühlen des Materials durch T_c in der Regel kleiner [32–34]. Es gibt aber auch Beispiele, in denen κ unterhalb T_c durch die schwächer gewordene Phonon-Elektron-Streuung ansteigt [35]. Für unkonventionelle Supraleiter steigt κ oft für Temperaturen knapp unterhalb der kritischen Temperatur an. Das gilt für die Kuprate [36], Schwerfermionensupraleiter [37] und die FeAs-Supraleiter [31, 38, 39]. Dieses Ansteigen resultiert aus dem stark steigenden Beitrag der Quasiteilchen zur Wärmeleitfähigkeit in der supraleitenden Phase. Das lies sich an K-dotiertem BaFe_2As_2 , siehe Abb. 2.1.3, mithilfe des rein elektronischen thermischen Hall-Koeffizienten κ_{xy} nachweisen [31]. κ_{xy} ist das Nichtdiagonalelement der Wärmeleitfähigkeit, das im Magnetfeld untersucht werden kann. Unterhalb T_c ist κ_{xy}/B im schwachen Magnetfeld bis zu fünf mal größer als an T_c selbst.

Magnonische Wärmeleitfähigkeit

Einen dritten Beitrag zur Wärmeleitung können magnetische Anregungen liefern. Gut untersucht sind solche magnetischen Anregungen in niedrigdimensionalen Systemen. Dieser Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit wird innerhalb der niederdimensionalen Struktur begrenzt sein, sodass durch eine Messung von κ senkrecht und parallel zu den Ebenen die magnetische Wärmeleitfähigkeit extrahiert werden kann. Experimentell ließen sich solche magnetischen Beiträge, die sogar stärker als der phononische Beitrag sein können, in einigen Systemen nachweisen. Zum Beispiel in dem geschichteten Kuprat La_2CuO_4 [40] (siehe auch Abb. 2.1.2(b)) oder in SrCuO_2 [41] und Sr_2CuO_3 [42]. Auch in Spinkettensystemen wie CaCu_2O_3 [43] und Spinleitern wie $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ [44] lies sich ein magnetischer Beitrag nachweisen. In dreidimensionalen Strukturen können die magnetischen Anregungen natürlich auch zum Wärmetransport beitragen. Allerdings ist das eindeutige Trennen der magnetischen Beiträge von den Elektronen und Phononen schwer. Indirekte Hinweise wie die Temperaturabhängigkeit bei tiefen Temperaturen [45] und die Magnetfeldabhängigkeit von κ [46] liefern allerdings Hinweise, dass auch in Yttrium-Eisen-Granat Magnonen die Wärmeleitfähigkeit beeinflussen.

2.1.3. Thermoelektrische Leitfähigkeit

Unter elektrothermischem Transport versteht man Phänomene, bei denen die Wärmeleitung und die Leitung des elektrischen Stroms interagieren. In dieser Arbeit sind vor allem die Effekte der Spannungsentstehung durch einen thermischen Gradienten von Interesse, das heißt im Speziellen der Seebeck- und der Nernst-Effekt.

Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt wirkt, wenn entlang eines Temperaturgradienten ein elektrisches Feld induziert wird. Aus den linearen Transportgleichungen folgt (2.1.7). Um diesen Effekt zu verstehen, kann man sich ein Material mit nur einem Elektronenleitungsband vorstellen. Erwärmt man eine Seite des Materials, erhöht man die innere Energie der Elektronen, die proportional zu ihrer mittleren Geschwindigkeit ist. In jedem gedachten Volumenelement im Material haben die Elektronen von der wärmeren Seite eine größere Geschwindigkeit. Der mittlere Geschwindigkeitsvektor zeigt also weg von der erwärmten Seite. Die Elektronen bewegen sich zur anderen, "kälteren" Seite des Materials, wo ein höheres elektrisches Potential entsteht. Dieses bedingt ein elektrisches Feld, das dem Temperaturgradienten entgegenwirkt. Nach kurzer Zeit wird sich ein Gleichgewicht zwischen Temperatur- und Potentialgradient einstellen und die mittlere Geschwindigkeit der Elektronen ist wieder Null.

Ausgehend von Gleichung (2.1.7) kann man mithilfe der Boltzmann-Transportgleichungen in der Relaxationszeitnäherung einen allgemeinen Zusammenhang für S hinsichtlich der Temperatur- und Energieabhängigkeit ableiten [12]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B^2 T}{3 q} \left[\frac{\partial \ln \sigma_{xx}}{\partial E} \right]_{E=E_F}. \quad (2.1.53)$$

Der Seebeck-Koeffizient hängt linear von der Temperatur ab. Für $T \rightarrow 0$ wird der Seebeck-Koeffizient verschwindend klein. Zusätzlich wird er durch die Energieabhängigkeit der Leitfähigkeit beeinflusst.

Für den Fall eines freien Elektronengases lässt sich für Temperaturen $T \ll T_F$ die Energieabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit nähern durch [47]:

$$S = \frac{\pi^2 k_B}{2 e} \frac{T}{T_F}. \quad (2.1.54)$$

Der Seebeck-Koeffizient hängt in diesem Fall von Änderungen in der Fermi-Temperatur T_F , oder der mit ihr zusammenhängenden Fermi-Energie $E_F = k_B T_F$ ab.

Der Seebeck-Koeffizient für ein Mehrbandmetall ist eine Gewichtung der einzelnen S_i der Bänder i mit der Leitfähigkeit σ_i [19]

$$S = \frac{\sum_i S_i \sigma_i}{\sum_i \sigma_i}. \quad (2.1.55)$$

Ein Effekt, der bei starker Elektron-Phonon-Kopplung bei tiefen Temperaturen eine Rolle spielt, ist der Phonon-Drag-Effekt. Die Wechselwirkung zwischen den Elektronen

und Phononen im System ist relevant, wenn die Relaxationszeiten der beiden Wärmetransportteilchenarten vergleichbar ist. Die Phononen können ihren Impuls teilweise auf die Elektronen übertragen und so das elektrische Feld, das durch die Elektronen entsteht, überhöhen. Am größten wird dieser Effekt, wenn der dominante Streumechanismus der Phononen an Elektronen stattfindet. Das ist bei $T \approx \theta_D/5$ der Fall. Bei dieser Temperatur sind schon genug Phononen angeregt, aber noch nicht energiereich genug, als dass die Umklapp-Streuung der dominante Streuprozess wäre. Im Falle eines rein einwertigen Metalles kann dieser Effekt bis zu einem Maximum von $S = -86 \mu\text{V/K}$ ansteigen [12].

Nernst-Effekt

Der Nernst-Effekt ist das Auftreten eines elektrischen Feldes senkrecht zu einem thermischen Gradienten und senkrecht zu einem magnetischen Feld unter der Bedingung, dass kein elektrischer Strom fließt. Zur Vereinfachung werden die Richtungen der wirkenden Gradienten definiert. Das Magnetfeld ist in z -Richtung angelegt. Senkrecht dazu wirkt ein Temperaturgradient definiert in x -Richtung. Das elektrische Feld entsteht demzufolge in y -Richtung. Der Nernst-Koeffizient ν ist der Proportionalitätsfaktor zwischen elektrischem Feld, dem Temperaturgradienten und dem magnetischen Feld:

$$E_y = \nu |\partial_x T| B_z. \quad (2.1.56)$$

Die Vorzeichenkonvention ist in Abb. 2.1.4 dargestellt und bedeutet einen positiven Nernst-Effekt in der Shubnikov-Phase [47]. Mithilfe von Gleichung (2.1.1) lässt sich herleiten, wie der Nernst-Koeffizient aus den Transporttensoren zusammengesetzt ist. Aus der Bedingung $\vec{j}_e = 0$ und den Richtungsdefinitionen für die Felder erhält man für den Strom in y -Richtung:

$$0 = j_{ey} = \sigma_{yx} E_x + \sigma_{yy} E_y - \alpha_{yx} \partial_x T - \alpha_{yy} \partial_y T. \quad (2.1.57)$$

Die in dieser Gleichung auftretenden Nichtdiagonalelemente der Transporttensoren aus (2.1.2) werden nur für $B \neq 0$ endlich sein. Das Magnetfeld ist als integraler Bestandteil der Nernst-Messung zu betrachten, da sonst bis auf den Term $\sigma_{yy} E_y$ alle beitragenden Summanden verschwinden und folglich das zu erwartende elektrische Feld in y -Richtung Null ist.

Das $\partial_y T$ im letzten Summanden entsteht durch den thermischen Hall-Effekt in Abhängigkeit des Magnetfeldes. Das heißt $\kappa_{xy}(B)$ erzeugt einen Temperaturgradienten $\partial_y T$, der in der Nernst-Messung nicht erwünscht ist [48]. Bei der Nernst-Effekt-Messung muss also sichergestellt sein, dass dieser Beitrag vernachlässigbar klein gehalten wird. Das heißt, $\partial_y T$ muss bedeutend kleiner sein als $\partial_x T$. Da der Temperaturgradient nur durch den elek-

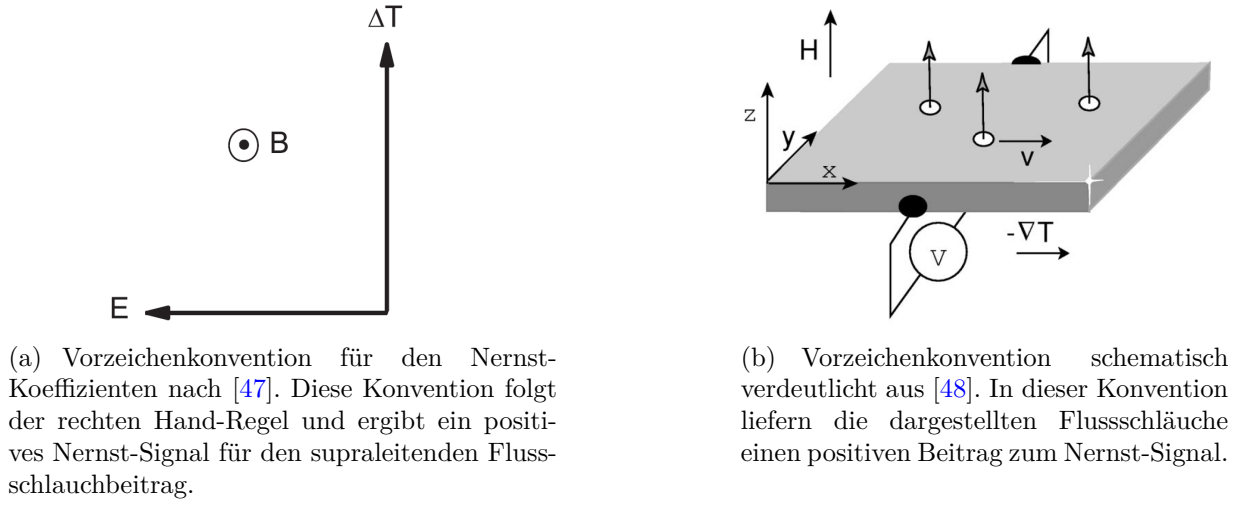


Abbildung 2.1.4.: Richtungsdefinition des Nernst-Effektes.

tronischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit hervorgerufen wird, ist die Bedingung erfüllt, wenn der phononische Anteil die Wärmeleitfähigkeit des Materials dominiert. In diesem Fall wird der transversale Temperaturgradient durch die Phononen kurzgeschlossen und der Term $\partial_y T$ ist vernachlässigbar. Er wird im Folgenden nicht mehr betrachtet.

Da in x -Richtung ein Temperaturgradient anliegt, entsteht, wie im vorherigen Abschnitt erklärt, durch den Seebeck-Effekt ein Feld E_x :

$$E_x = S_{xx} \partial_x T = -\frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} (-\partial_x T). \quad (2.1.58)$$

Das heißt, für die Transportgleichung (2.1.57) folgt:

$$0 = \left[\alpha_{yx} - \sigma_{yx} \frac{\alpha_{xx}}{\sigma_{xx}} \right] (-\partial_x T) + \sigma_{yy} E_y. \quad (2.1.59)$$

Das Nernst-Signal N ist definiert als der Koeffizient zwischen elektrischem Feld und Temperaturgradienten. Danach umgestellt und unter Benutzung der Definition des Hall-Winkels $\tan \theta_H = \sigma_{yx} / \sigma_{yy}$ ergibt sich:

$$N = \frac{E_y}{|-\partial_x T|} = \left[\frac{\alpha_{yx}}{\sigma_{yy}} - S_{xx} \tan \theta_H \right] = S_{xx} \left(\frac{\alpha_{yx}}{\alpha_{xx}} - \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}} \right). \quad (2.1.60)$$

Der Nernst-Koeffizient ν ist definiert als der Proportionalitätskoeffizient zwischen Nernst-Signal und Magnetfeld:

$$\nu = \frac{N}{B_z} = \frac{E_y}{|-\partial_x T| B_z} = \frac{1}{B} \left[\frac{\alpha_{yx}}{\sigma_{yy}} - S_{xx} \tan \theta_H \right]. \quad (2.1.61)$$

Im Falle eines konventionellen Metalles mit quadratischer Dispersion des Leitungsbandes [18] und einer impuls- und energieunabhängigen Relaxationszeit [49], einer geeigneten Annahme für tiefe Temperaturen und ausschließlich elastischer Defektstreuung [50], heben sich die beiden Summanden in Gleichung (2.1.60) gerade auf und das Nernst-Signal ist exakt Null [47, 51]. Diesen Effekt des verschwindenden Nernst-Effektes nennt man Sondheimer-Auslöschung. Das heißt, es gilt:

$$\frac{\alpha_{yx}}{\alpha_{xx}} = \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}}. \quad (2.1.62)$$

Für eine tiefer gehende Analyse von ν nutzt man die Leitfähigkeitstensoren aus den Boltzmann-Gleichungen. Die Tensoren $\bar{\alpha}$ und $\bar{\sigma}$ hängen über die Mott-Relation [47, 48]:

$$\bar{\alpha} = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \sigma}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=E_F} \quad (2.1.63)$$

zusammen. Der Peltiertensor hängt von der Energieableitung der Leitfähigkeit an der Fermi-Energie ab. Setzt man diesen Zusammenhang in Gleichung (2.1.60) ein, ergibt sich:

$$N = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{e} \frac{\partial \tan \theta_H}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=E_F}. \quad (2.1.64)$$

Das wesentliche Ergebnis ist die direkte lineare Abhängigkeit des Nernst-Koeffizienten von der Temperatur. Eine indirekte Temperaturabhängigkeit durch die Energieableitung des Hall-Winkels ist dabei noch nicht betrachtet.

Vereinfacht man die Situation, indem man annimmt, dass nur ein Leitungsband zum Transport beiträgt, dann lässt sich der Hall-Winkel mit der Ladungsträgermobilität μ ersetzen:

$$\frac{\tan \theta_H}{B} = \mu = \frac{e\tau}{m^*}. \quad (2.1.65)$$

m^* ist die effektive Masse der Ladungsträger und e ihre Ladung. Damit folgt für den Nernst-Koeffizienten folgender Zusammenhang:

$$\nu = -\frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2 T}{m^*} \frac{\partial \tau}{\partial \epsilon} \Big|_{\epsilon=E_F}. \quad (2.1.66)$$

Ändern sich die effektive Masse und die Relaxationszeit nicht bei einer kleinen Änderung des chemischen Potentials, dann ist der Nernst-Koeffizient Null.

Ein endlicher Nernst-Koeffizient kann sich entweder für einen energieabhängigen Hall-Winkel oder für mehrere zum Transport beitragende Bänder ergeben. Das sind Effekte, die in erster Ordnung zum Nernst-Signal beitragen. Wenn es sich um ein Metall mit elektron- und lochartigen Bändern an der Fermienergie handelt, wandern die Elektronen und Löcher

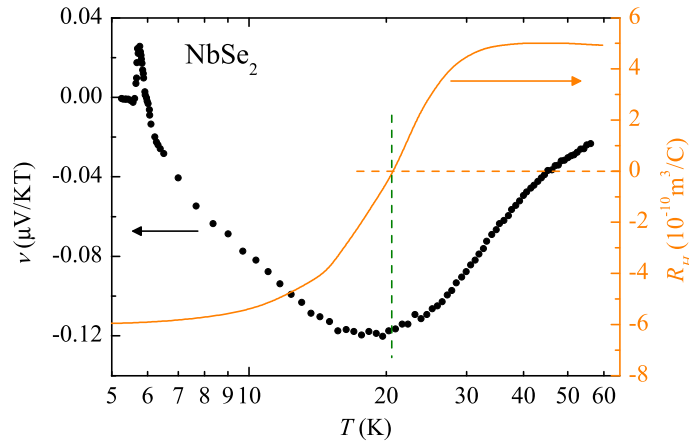


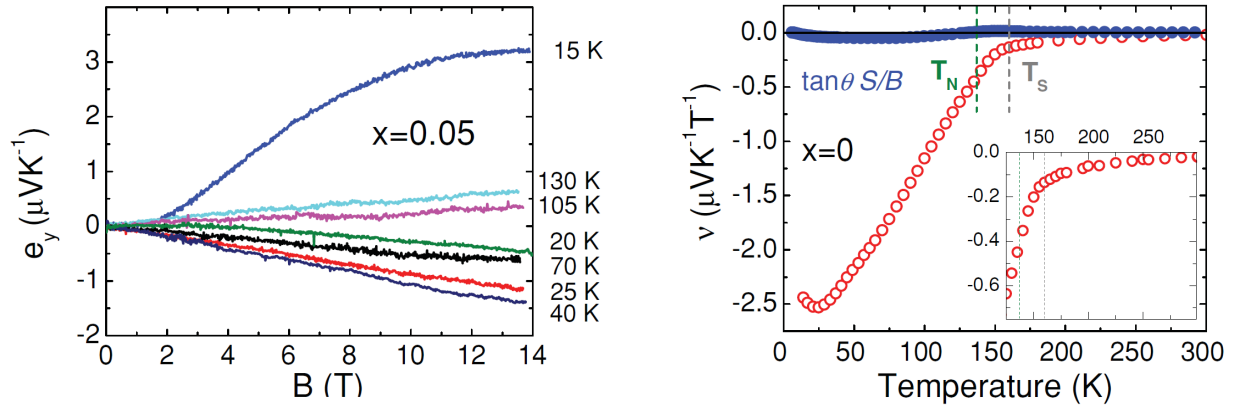
Abbildung 2.1.5.: Nernst-Koeffizient ν (schwarze Punkte) und Hall-Koeffizient R_H (orange Linie) von NbSe_2 aus [52]. Bei ≈ 6 K ist das positive Extremum des Nernst-Koeffizienten durch die Flussschlauchbewegung zu sehen und bei höheren Temperaturen der endliche Nernst-Koeffizient durch Elektron- und Lochbeiträge. Im Maximum dieses Beitrages bei ≈ 20 K ist der Hall-Koeffizient Null.

durch den thermischen Gradienten. Sind die nicht-diagonalen Leitfähigkeiten gleich groß, das heißt $\sigma_{xy}^+ = -\sigma_{xy}^-$, spricht man vom kompensierten Fall. Dabei stehen die Indizes + und – für loch- und elektronartige Ladungsträger. Im kompensierten Fall gilt $R_H = 0$, ersichtlich aus (2.1.29). Durch zwei beitragende Bänder ergibt sich aus Gleichung (2.1.60):

$$N = S \left(\frac{\alpha_{xy}^+ + \alpha_{xy}^-}{\alpha_{xx}^+ + \alpha_{xx}^-} - \frac{\sigma_{xy}^+ + \sigma_{xy}^-}{\sigma_{xx}^+ + \sigma_{xx}^-} \right). \quad (2.1.67)$$

Im kompensierten Fall ist der zweite Summand Null. Gleichung (2.1.62) gilt für jedes beitragende Band einzeln. Für unterschiedliche Vorzeichen für α_{xx}^+ und α_{xx}^- [52] haben α_{xy}^+ und α_{xy}^- wegen (2.1.62) das gleiche Vorzeichen. Der erste Summand in (2.1.67) ist damit verschieden von Null [52, 53]. Für die nicht vollständig erfüllte Kompensationsbedingung wird der erste Summand durch den zweiten teilweise unterdrückt, sodass ν am größten ist, wenn der Hall-Effekt Null ist [54]. Es handelt sich bei dieser Betrachtung zwar um einen idealisierten Fall, aber der Zusammenhang zwischen kleinem Hall-Koeffizient und dadurch großem Nernst-Koeffizient in Mehrbandmetallen ist in genau dieser Form in NbSe_2 bei ≈ 20 K realisiert (vergleiche Abb. 2.1.5) [52].

Ein zweiter Effekt, der einen endlichen Nernst-Effekt induziert, ist die Phase des geschmolzenen Flussschlauchgitters unterhalb von T_c in Supraleitern 2. Art. Wie in Gleichung (2.2.5) erklärt, erzeugen Flussschläuche, die in einem Material in einem Temperaturgradienten diffundieren, ein elektrisches Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung und senkrecht zum Magnetfeld. Dieser Beitrag ist als positives Extremum im Nernst-Koeffizienten sicht-



(a) Nernst-Signal $N \equiv e_y$ für $x = 0,05$ F in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$. Unterhalb von $T_c = 20,6$ K ist N hochgradig nichtlinear.

(b) Nernst-Koeffizient ν von undotiertem LaFeAsO als rote Punkte. Die blauen Punkte sind der Summand $S \tan \theta_H$ in (2.1.61).

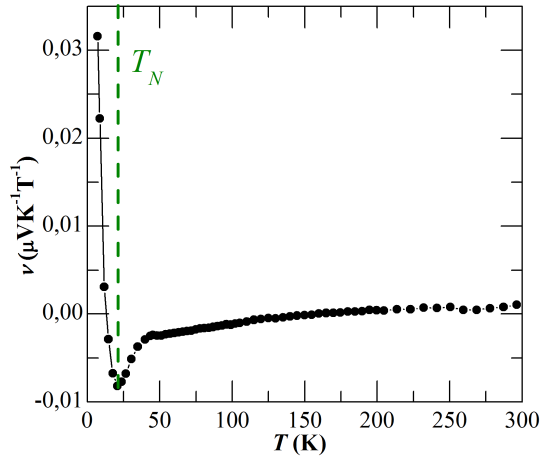
Abbildung 2.1.6.: Nernst-Effekt in F-dotiertem polykristallinem LaFeAsO aus [56].

bar [52, 55]. Die Temperatur, an der ν gegen Null geht, ist der Gefrierpunkt der Flussschläuche im Supraleiter. Das positive Extremum unterhalb T_c und der Gefrierpunkt der Flussschläuche T_F ist in Abb. 2.1.5 im Temperaturbereich unterhalb von 6 K dargestellt. Der Gefrierpunkt der Flussschläuche als Phasenübergang ist abhängig von der Temperatur und dem Magnetfeld. Kreuzt das Nernst-Signal $N(B, T)$ diesen Phasenübergang, ergeben sich Nichtlinearitäten, da unterhalb T_F kein Beitrag zu N existiert. Zwischen T_F und T_c hängt N von den Flussschläuchen ab. Ein solcher Beitrag ist in Abb. 2.1.6(a) dargestellt.

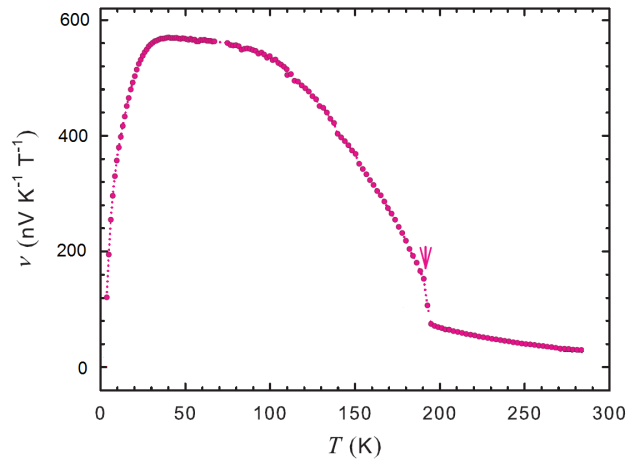
Nernst-Koeffizient-Messungen an FeAs-basierten Supraleitern haben gezeigt, dass $|\nu|$ in der orthorhombischen SDW-Phase stark ansteigt. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 2.1.6(b) von LaFeAsO gezeigt. Ein ähnliches Ansteigen wird in CaFe_2As_2 [53] und in EuFe_2As_2 [57] beobachtet (siehe Abb. 2.1.7(b)). Auch Mn_3Si , ein Heusler-Material aber kein Supraleiter, bildet eine SDW-Ordnung aus und zeigt ein Ansteigen von $|\nu|$ für $T < T_N$ [58] (siehe Abb. 2.1.7(a)). Im Zusammenhang mit der Ausbildung der magnetischen Ordnungen steht eine Bandrückfaltung, das heißt eine Rekonstruktion der Fermifläche, die die Energielücke der SDW öffnet. Der Nernst-Koeffizient reagiert offensichtlich extrem sensitiv auf diese Änderung der Fermifläche.

Neben den aufgezählten Effekten erster Ordnung spielen bei der Messung des Nernst-Effektes auch Fluktuationen eine Rolle, vor allem wenn die vorgenannten Effekte nur sehr klein oder nicht vorhanden sind. Diese Signale zweiter Ordnung entstammen Ungleichgewichtszuständen.

Zum Beispiel können Fluktuationen die Fermifläche so verändern, dass ein endlicher Nernst-Koeffizienten entsteht [59]. Tatsächlich lässt sich in all den vorher aufgezählten Materialien, in denen der Nernst-Koeffizient unterhalb von T_N ansteigt, auch oberhalb



(a) Nernst-Koeffizient in Mn_3Si aus [58]. Die SDW bildet sich an $T_N = 21,3$ K.



(b) Nernst-Koeffizient in EuFe_2As_2 aus [57]. Die SDW bildet sich bei $T_N = 191$ K, markiert mit dem Pfeil.

Abbildung 2.1.7.: Nernst-Koeffizient in Materialien mit SDW unterhalb von T_N .

von T_N ein endliches Nernst-Signal messen. Das deutet auf Fluktuationen hin, die der Fermiflächenrekonstruktion vorausgehen. Diese Fluktuationen schaffen teilweise schon die Bedingungen auf der Fermifläche, die in der geordneten Phase das starke Ansteigen von $|\nu|$ hervorrufen.

Viele theoretische Modelle arbeiten mit der impuls- und energieunabhängigen Relaxationszeitnäherung τ in der Boltzmann-Theorie, die für elastische Stoßprozesse bei tiefen Temperaturen gut erfüllt ist. Durch neue Rechnungen ist klar, dass die Streuzeit in den FeAs-Supraleitern nicht isotrop auf der Fermifläche ist. Das ändert die Annahmen, die zur Vereinfachung der Boltzmann-Gleichung getroffen wurden, grundlegend. Es kann, den Rechnungen folgend, zu einer negativen Streuzeit kommen und diese impulsabhängigen Streueffekte können ebenfalls Anomalien in den Transportkoeffizienten und damit einen endlichen Nernst-Koeffizienten begründen [60, 61]. Theorien, die definitive Aussagen über das Vorzeichen des Nernst-Koeffizienten liefern können, fehlen bisher [62]. Vielmehr scheint es, dass das Vorzeichen von ν extrem sensitiv auf die jeweilige Bandstruktur in den verwendeten Modellen reagiert [60].

2.2. Supraleitung

Supraleitung nennt man die Phase eines Materials, in der der elektrische Strom verlustfrei geleitet wird und die das magnetische Feld aus dem Innern des Materials verdrängt [63]. Man unterteilt Supraleiter in die Klassen 1. und 2. Art. In Supraleitern 1. Art bildet sich unterhalb von der kritischen Übergangstemperatur T_c die Meißner-Phase. Darin gilt, dass ein Supraleiter ein idealer Leiter ($\rho = 0$) und ein idealer Diamagnet ($\chi = -1$) ist.

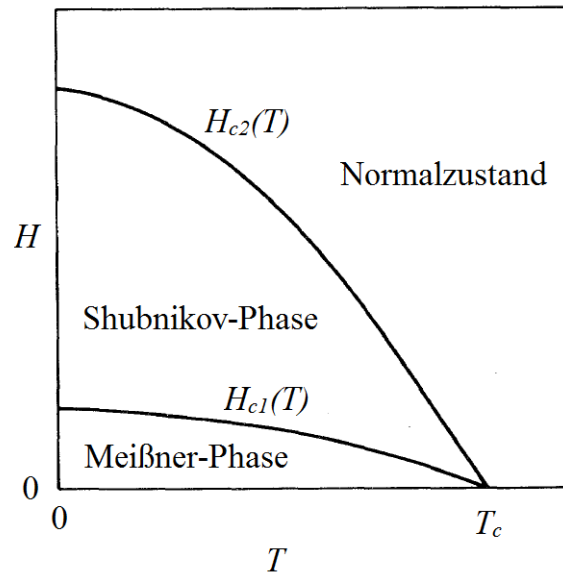


Abbildung 2.2.1.: Schematisches Phasendiagramm eines Supraleiters 2. Art aus [64].

Daraus resultiert, dass das magnetische Feld, unabhängig vom Anfangszustand, bis auf einen kleinen Randbereich, komplett aus dem Innern des Supraleiters verdrängt wird. Es handelt sich um einen thermodynamisch reversiblen Zustand und man nennt das den Meißner-Ochsenfeld-Effekt. Die Meißner-Phase bricht nicht nur durch hohe Temperaturen $T > T_c$, sondern auch durch zu große Stromdichten $j > j_c$ oder Magnetfelder $H > H_c$, zusammen.

Supraleiter 2. Art bilden unterhalb eines kritischen Feldes H_{c1} die Meißner-Phase aus. Allerdings bricht die Supraleitung für $H > H_{c1}$ aber $T < T_c$ nicht zusammen. Oberhalb von H_{c1} bildet sich die Shubnikov-Phase, in der Flussschläuche mit quantisiertem Feld partiell in das Material eindringen können. Dieses Verhalten ist im Feld-Temperatur-Phasendiagramm in Abb. 2.2.1 schematisch dargestellt. Jeder der Flussschläuche hat genau ein Flussquant:

$$\Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{ Vs}^2, \quad (2.2.1)$$

welches durch einen Suprastromwirbel in den feldfreien Raum abgeschirmt ist. Das innere des Flussschlauches ist normalleitend. Durch das teilweise Eindringen von magnetischem Fluss ist die benötigte Energie zum Verdrängen des magnetischen Feldes aus den verbleibenden feldfreien Bereichen reduziert. Deswegen kann das zweite kritische Feld H_{c2} , oberhalb dessen die Shubnikov-Phase und damit die Supraleitung zusammenbricht, bei weitem größer sein als das thermodynamische H_{c1} .

Typischerweise sind reine Elemente Supraleiter vom Typ 1. Art mit einer kritischen Temperatur von 1 mK bis 10 K. Die Hochtemperatursupraleiter sind dagegen meist Su-

praleiter 2. Art, ihre kritische Temperatur T_c ist so hoch, dass das Gitter der eingedrun- genen Flussschläuche aufgrund thermischer Anregungen schmelzen kann. Es bildet sich ein Phasenübergang von fest nach flüssig aus.

Die einen Supraleiter charakterisierenden Phänomene resultieren aus der kohärenten Materiewelle der Ladungsträger, als die man die supraleitende Phase in der Ginsburg-Landau-Theorie versteht. Dadurch ergeben sich makroskopische Eigenschaften wie das Verschwinden des Widerstandes, ideal diamagnetisches Verhalten und die Quantisierung des magnetischen Flusses in den Bereichen, in denen das Magnetfeld in das Material ein- dringt [63].

Auf der mikroskopischen Ebene entsteht Supraleitung durch eine Anziehungskraft zwi- schen den Elektronen, die eine Energie nahe der Fermienergie haben. Im Falle der kon- ventionellen Supraleitung entsteht diese Korrelation durch eine Polarisierung des positiven Atomgitters im Material. Die Polarisierung vermittelt eine Kraft zwischen zwei Elektronen. Diese Kraft wird maximal für Elektronen mit gleich großem aber antiparallelem Impuls. Zwei Elektronen, die auf diese Art zusammenhängen, nennt man Cooper-Paar. Beschrie- ben wird das mikroskopische Verhalten der Leitungselektronen mit der BCS-Theorie, vor- geschlagen 1957 von J. Bardeen, L.N. Cooper und J. R. Schrieffer [65]. Ausgehend vom Fall der Bloch-Wellen der Elektronen im Festkörper mit dem erwähnten attraktiven Potential $V_{kk'}$ für Energien $|E_k| < \Delta$, ergibt sich der Hamilton-Operator des Systems in der zweiten Quantisierung:

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{BCS}} = \sum_{k\sigma} \epsilon_k \hat{c}_{k\sigma}^\dagger \hat{c}_{k\sigma} + \sum_{kk'} V_{kk'} \hat{b}_k^\dagger \hat{b}_{k'} . \quad (2.2.2)$$

Die $\hat{b}_k^\dagger = \hat{c}_{k\uparrow}^\dagger \hat{c}_{-k\downarrow}^\dagger$ und $\hat{b}_k = \hat{c}_{-k\downarrow} \hat{c}_{k\uparrow}$ sind Erzeugungs- und Vernichtungsoperatoren. Daraus folgt, dass die Erzeugung von einem Cooper-Paar ($\vec{k} \uparrow, -\vec{k} \downarrow$) die Energie des Grundzustan- des senkt. Die gewonnene Energie des neuen Grundzustandes aus Cooper-Paaren ist durch eine Energielücke Δ um E_F charakterisiert. Die Energielücke bestimmt die Energie, die aufgewendet werden muss, um ein Cooper-Paar zu trennen. Das heißt, solange nicht durch eine hohe Temperatur, magnetische Feldenergie oder durch Ströme eine Energie größer als 2Δ auf den supraleitenden Zustand wirkt, können die Elektronen nicht streuen. Die BCS-Theorie macht folgende Aussage über den Zusammenhang zwischen der Energielücke und T_c im Grundzustand:

$$\Delta(T = 0) = 1,764 k_B T_c . \quad (2.2.3)$$

Nur Quasiteilchen, denen eine Energie größer als die Energielücke zugeführt wurde, können gestreut werden und damit Energie transportieren.

Die in Supraleitern zweiter Art in der Shubnikov-Phase auftretenden Flussschläuche wir- ken sich auf den Transport aus. Existiert eine elektrische Stromdichte \vec{j} in einem Material

mit Flussschläuchen Φ_0 , wirkt zwischen den beiden Größen die Lorentzkraft [64]

$$\vec{F}_L = \vec{j} \times \vec{\Phi}_0. \quad (2.2.4)$$

Die Flussschläuche werden sich senkrecht zum Strom mit v_Φ bewegen. Mithilfe des Faradayschen Induktionsgesetzes im ruhenden Inertialsystem folgt der Zusammenhang [66]:

$$\vec{E} = -\vec{v}_\Phi \times \vec{\Phi}_0 \quad (2.2.5)$$

mit v_Φ , der Geschwindigkeit der Gleichgewichtsbewegung der Flusstruktur. Es wird ein elektrisches Feld senkrecht zur Bewegungsrichtung der Flussschläuche und senkrecht zum Magnetfeld induziert [64, 66–68]. Aus (2.2.5) folgt sofort, dass, im Falle von einem elektrischen Strom durch den Supraleiter, aus der Flussschlauchbewegung senkrecht zum Strom ein elektrisches Feld senkrecht zu den beiden ersten Richtungen induziert wird, welches wieder parallel zum elektrischen Strom wirkt. Dieser Effekt resultiert in Messungen in einem endlichen elektrischen Widerstand [69]. Es handelt sich dabei um einfache Wirbelströme, hervorgerufen durch die Flussbewegung.

Da der Kern der Flussschläuche normalleitend ist, transportiert er Energie, also Wärme. Wenn sich die Flussschläuche durch einen elektrischen Strom von einer Seite des Supraleiters zur anderen bewegen, entstehen auf einer Seite immer neue Flussschläuche, während sie auf der anderen Seite vernichtet werden. Der Energiebedarf an der Entstehungsseite resultiert in einer verringerten Wärmeenergie an dieser Seite und damit einer erhöhten Wärmeenergie auf der Vernichtungsseite der Flussschläuche. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient entlang der Bewegungsrichtung der Flussschläuche [68]. Natürlich werden die Flussschläuche auch durch einen anliegenden Temperaturgradienten zur Bewegung $\vec{v}_\Phi \parallel \nabla T$ gebracht. Aus dieser Bewegung entsteht, wie in Gleichung (2.2.5) gezeigt, ein elektrisches Feld senkrecht zum Temperaturgradienten und zum Flussquant.

2.2.1. FeAs-basierte Supraleiter

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die BCS-Theorie auf einem nur in einem begrenzten Energiebereich wirkenden attraktiven Potential aufbaut, das für die Bindung von Elektronen zu Cooper-Paaren verantwortlich ist. Durch welchen Effekt das Potential erzeugt wird, ist nicht Bestandteil der Theorie. Für metallische konventionelle Supraleiter konnte durch gezielte Experimente gezeigt werden, dass es die Phononen sind, die die Elektron-Elektron-Anziehung vermitteln. Die in dieser Arbeit verwendete Definition für unkonventionelle Supraleitung basiert auf der Art des Kopplungsmechanismus der Cooper-

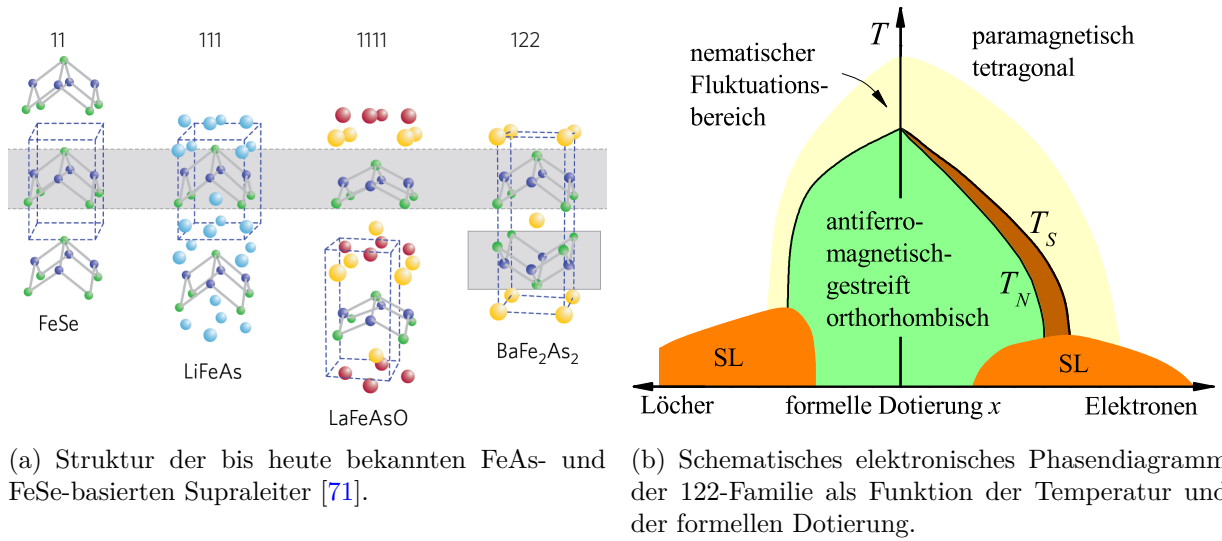


Abbildung 2.2.2.: Struktur und Phasendiagramm der bekannten Fe-basierten Supraleiter.

Paare². Supraleiter, die Cooper-Paare ausbilden, die aber nicht über die Elektron-Phonon-Kopplung entstehen, nennt man unkonventionelle Supraleiter.

2008 wurde durch die Entdeckung von Supraleitung in FeAs-basierten Materialien ein neues Kapitel in der Hochtemperatursupraleitungsforschung aufgeschlagen [8]. Die kritischen Übergangstemperaturen sind in vielen Verbindungen deutlich höher als in den elementaren konventionellen Supraleitern. Die FeAs-basierten Supraleiter werden unterteilt in drei Klassen abhängig von ihrer Kristallstruktur, wobei in diesem Zusammenhang das ebenfalls Fe-basierte und supraleitende FeSe aufgrund seiner ähnlichen Kristallstruktur als vierte Klasse genannt wird (siehe Abb. 2.2.2(a)). Gleich ist allen Klassen eine zweidimensionale Schichtstruktur mit $3d$ -Übergangsmetallen als Bausteinen [72, 73]. In den FeAs-basierten Verbindungen formen die Fe-Atome ein ebenes quadratisches Netz mit den As-Atomen jeweils über und unter dieser Fläche, sodass sich FeAs_4 -Tetraeder ausbilden. Je nach Schichtung im Kristallgitter erhalten die Supraleiter ihren Namen abhängig von ihrer chemischen Formel. Es existieren die Familien 11 (FeSe), 111 (NaFeAs), 1111 (LaFeAsO) und 122 (BaFe_2As_2) [71, 74, 75]. Bis auf Vertreter der 11- und der 111-Familien (zum Beispiel FeSe [10] und LiFeAs [76]) sind die hier aufgezählten Verbindungen keine Supraleiter. Erst durch chemische Substitution oder Druck wird die Supraleitung induziert [77, 78]. Im Allgemeinen zeigen viele von den FeAs-Systemen ein sehr ähnliches Phasendiagramm. Das heißt, die undotierten Verbindungen sind paramagnetisch und tetragonal bei hohen Temperaturen, und ordnen für tiefe Temperaturen in einer antiferromagnetischen SDW mit orthorhombischer Kristallstruktur. Unter Dotierung werden die beiden letztgenannten

²Es gibt auch abweichende Definitionen, siehe zum Beispiel Ref. [70].

Phasen unterdrückt und die supraleitende Phase taucht auf. Für hohe Dotierlevel wird auch die supraleitende Phase wieder unterdrückt. Ein solches schematisches Phasendiagramm ist in Abb. 2.2.2(b) am Beispiel der 122-Familie dargestellt. Am Beispiel von BaFe_2As_2 und NaFeAs wird das Phasendiagramm im Folgenden noch etwas näher beleuchtet.

Die undotierte metallische Verbindung BaFe_2As_2 kristallisiert in der ThCr_2Si_2 -Struktur [79]. Für Temperaturen $T > T_S = 138$ K hat BaFe_2As_2 eine tetragonale Kristallsymmetrie ($I4/mmm$). Unterhalb der Temperatur T_S durchläuft die Verbindung einen strukturellen Phasenübergang, an dem sie in eine orthorhombische, niedrigere Kristallsymmetrie ($Fmmm$) wechselt [80]. Bei der gleichen Temperatur $T_N = T_S$ kommt es zu einem magnetischen Übergang in einen langreichweitig geordneten antiferromagnetischen Grundzustand [79, 81]. Dieser ist durch eine Spindichtewelle gekennzeichnet, die entlang der längeren Fe-Fe-Distanz in der orthorhombischen Phase ausgerichtet ist [80]. Supraleitung lässt sich durch Substitution an der Ba-Position, wie auch an der Fe-Position erreichen, zum Beispiel mit Co statt Fe [82–84], oder K statt Ba [85, 86]. Kleine Substitutionskonzentrationen reduzieren die Phasenübergangstemperaturen T_S und T_N . Gleichzeitig sind im formal elektronendotierten Fall T_S und T_N nicht mehr gleich. T_N liegt bei etwas tieferen Temperaturen als T_S . Ab einer gewissen Konzentration entsteht unterhalb von T_c Supraleitung. Ein typisches Phasendiagramm der 122-Supraleiter ist in Abb. 2.2.2(b) dargestellt. Das höchste T_c ist im Phasendiagramm zu beobachten, wo die magnetische und die orthorhombische Phase komplett unterdrückt scheinen. In Co-dotiertem BaFe_2As_2 scheint es einen Bereich der Koexistenz von Supraleitung und magnetischer Ordnung zu geben, wobei in K-dotiertem BaFe_2As_2 eher mikroskopische Phasenseparation auftritt [87]. Für höhere Substitutionslevel sinkt T_c wieder. Im formal elektrondotierten Fall ist irgendwann keine Supraleitung mehr zu beobachten. Für formale Lochdotierung tritt Supraleitung noch auf, wenn Ba komplett mit K ersetzt ist [86].

NaFeAs verhält sich bezüglich des formal elektrondotierten Phasendiagramms ähnlich wie BaFe_2As_2 mit der wichtigen Ausnahme, dass schon die undotierte Verbindung supraleitend ist [88]. Die kritische Temperatur beträgt ≈ 10 K. Höhere T_c lassen sich mit Co-Dotierung erreichen [89–91]. Außerdem gilt $T_S \neq T_N$ in allen Verbindungen.

Die Fermifläche der FeAs-Supraleiter wurde mithilfe von winkelaufgelöster photoelektrischer Emissionsspektroskopie (ARPES) [94–98] und Modellrechnungen [73, 99–103] untersucht. Das wichtigste und übereinstimmende Resultat ist, dass die Fermifläche der FeAs-Supraleiter aus mehreren Bändern besteht, die aus den $3d$ -Orbitalen des Übergangsmetalls und Hybridisierungen mit den Liganden besteht. Schematisch ist die Fermifläche in Abb. 2.2.3 für BaFe_2As_2 und in Abb. 2.2.4 für K-dotiertes BaFe_2As_2 dargestellt. Die Fermiflächen sind nahezu zylindrisch, mit lochartigen Teilen im Zentrum der Brillouin-Zone (Γ) und elektronenartigen Teilen an den Zonenrändern. In BaFe_2As_2 zeigen die ARPES-

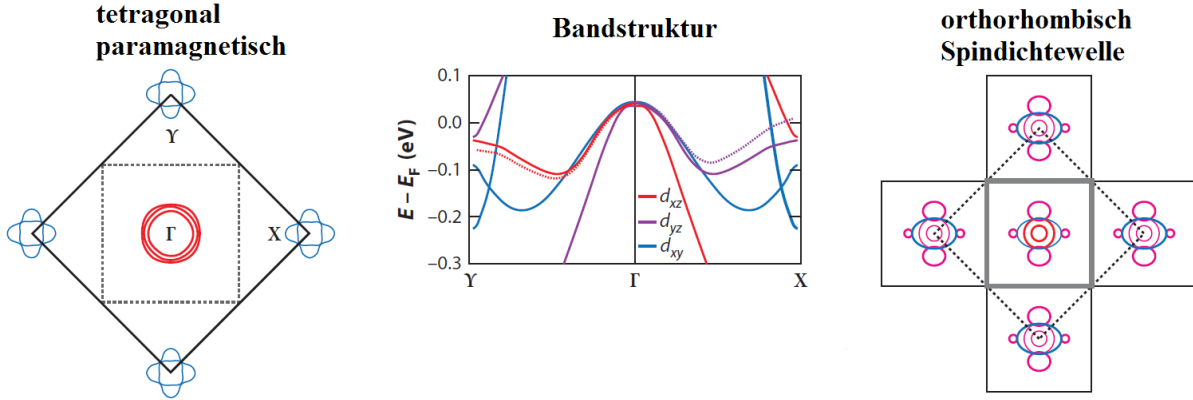


Abbildung 2.2.3.: Schematische Darstellung der Bänder und Fermiflächen von BaFe_2As_2 . Links: Die Fermifläche in der tetragonalen paramagnetischen Phase. Mitte: Die durchgezogenen Linien zeigen die Bandstruktur in der tetragonalen Phase, die dünnen gestrichelten Linien zeigen die anisotrope Bandverschiebung in der orthorhombischen Phase. Rechts: Die Fermifläche in der orthorhombisch, SDW-geordneten Phase.

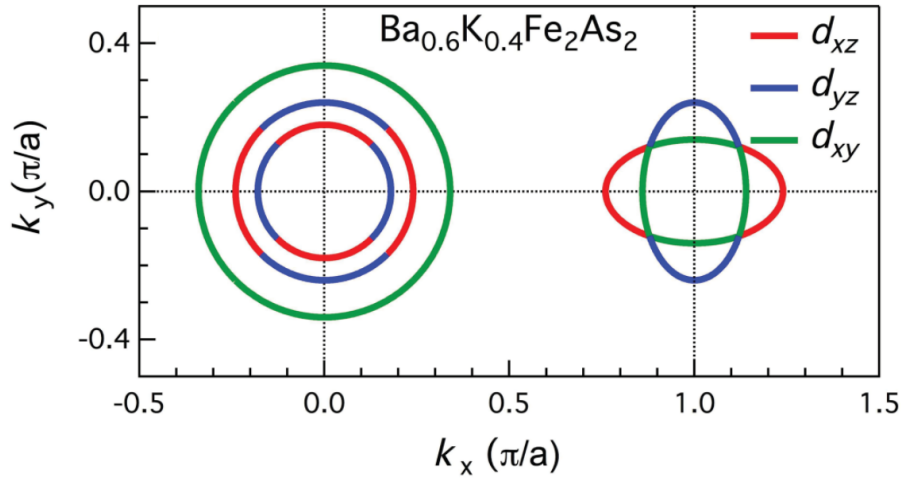
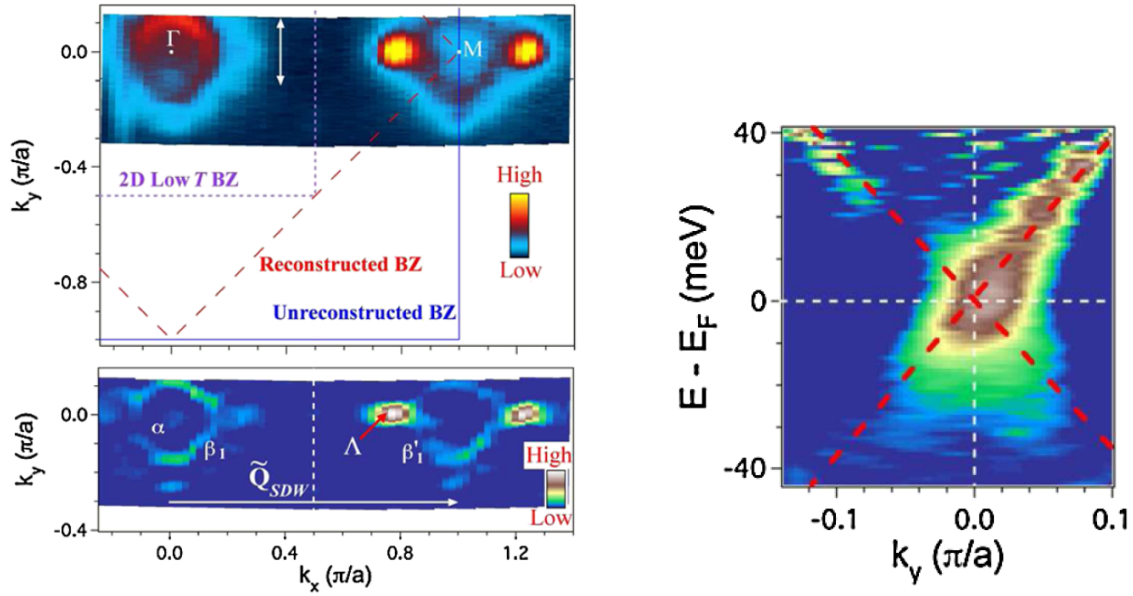


Abbildung 2.2.4.: Schematische Darstellung der Fermifläche von K-dotiertem BaFe_2As_2 aus [92]. Die Darstellung wurde aus ARPES-Daten für $T < 20$ K im Vergleich mit orbitalsensitiven Modellrechnungen extrahiert. Die zur Fermifläche beitragenden Bänder sind farblich markiert.



(a) Fermifläche bei 20 K, dargestellt als integrierte Intensität über 20 meV um E_F . Die Punkte hoher Intensität auf der Verbindungslinie von Γ und M -Punkt, sind mit Λ bezeichnet.

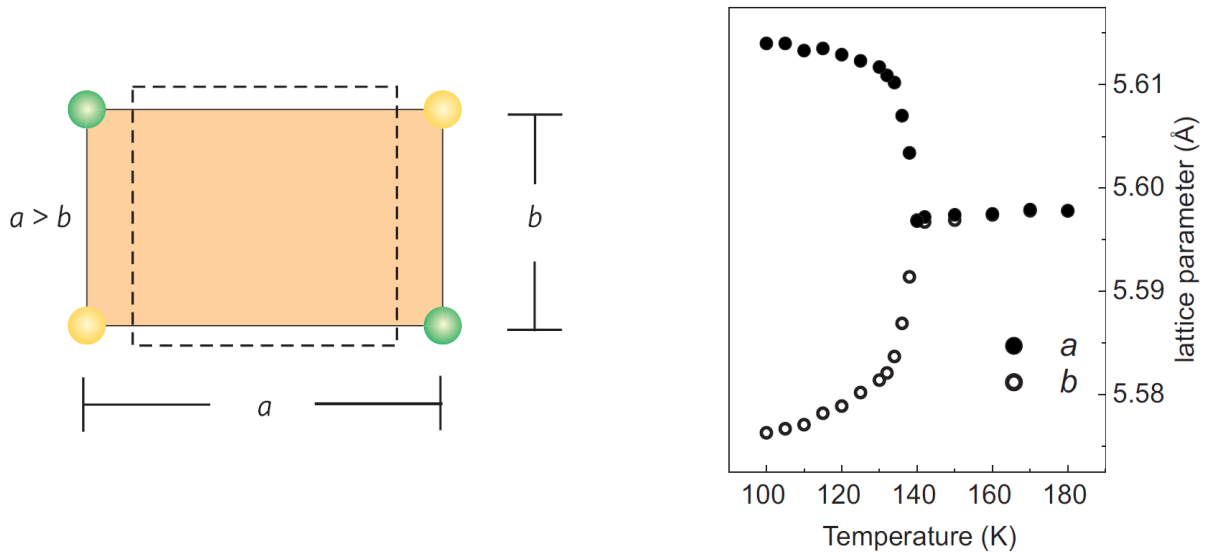
(b) Zweite Ableitung der Intensität nach k . Mithilfe einer Messung bei 100 K, geteilt durch die Fermi-Dirac-Verteilungsfunktion, ergeben sich die Zustände oberhalb von E_F mit linearer Dispersion.

Abbildung 2.2.5.: ARPES-Daten der Fermifläche von BaFe_2As_2 aus [93].

Daten bei Temperaturen weit unterhalb der SDW-Ordnung Punkte hoher Intensität auf der Fermifläche [93], siehe Abb. 2.2.5(a). Diese Punkte werden als Dirac-Kegel, das heißt lineare Banddispersion, erklärt, dargestellt in Abb. 2.2.5(b). Die an den Symmetriepunkten der Fermifläche liegenden loch- und elektronenartigen Taschen haben in den 122-Systemen nahezu die gleiche Größe, das heißt, man kann beide mit einem Nesting-Vektor verbinden, der gleichzeitig der Wellenvektor der SDW ist [104]. Daher wird Nesting als die Ursache für die SDW vermutet. Für Temperaturen unterhalb des strukturellen Phasenübergangs ist die Bandverschiebung im Zusammenhang mit der antiferromagnetischen SDW schon oberhalb von T_N messbar [97, 98], schematisch in Abb. 2.2.3 dargestellt. Das heißt, die SDW ist zwar klar im Bild elektronischer Korrelationen erklärbar, gleichzeitig existieren in den FeAs-basierten Supraleitern aber auch andere elektronische Ordnungen, die für die antiferromagnetische Ordnung verantwortlich sein könnten. Diese Ordnungen werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.2.2. Nematische Ordnung

Wie im vorherigen Abschnitt erwähnt, bricht der Übergang von der tetragonalen in die orthorhombische Kristallstruktur die Rotationssymmetrie des Systems. In der tetragonalen Phase sind die beiden Gitterparameter a und b innerhalb der FeAs-Ebenen gleich groß,



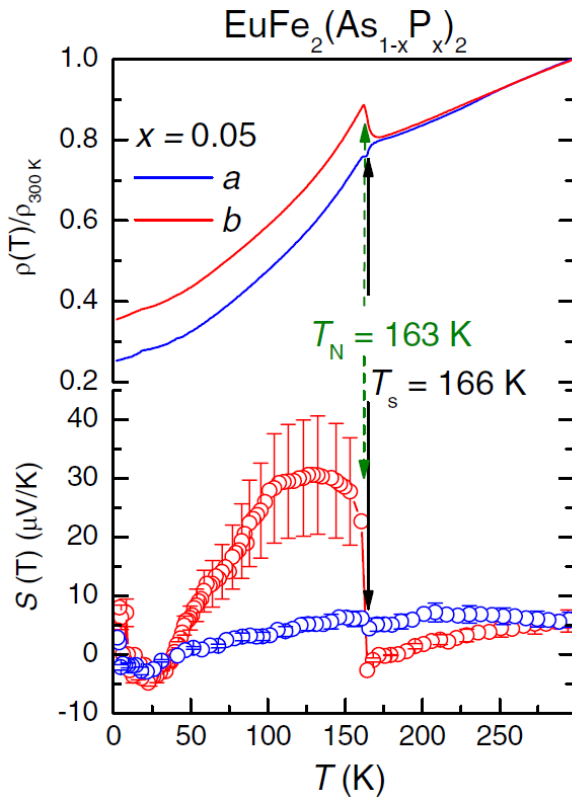
(a) Schematische Darstellung der Strukturänderung aus [105]. Die gestrichelte Linie stellt den tetragonalen Fall dar, die durchgezogenen Linien den orthorhombischen.

(b) Gitterparameter a und b in Abhängigkeit der Temperatur von BaFe_2As_2 aus [79]. Daten wurden aus der Rietveld-Verfeinerung von Pulverröntgenstreudaten gewonnen.

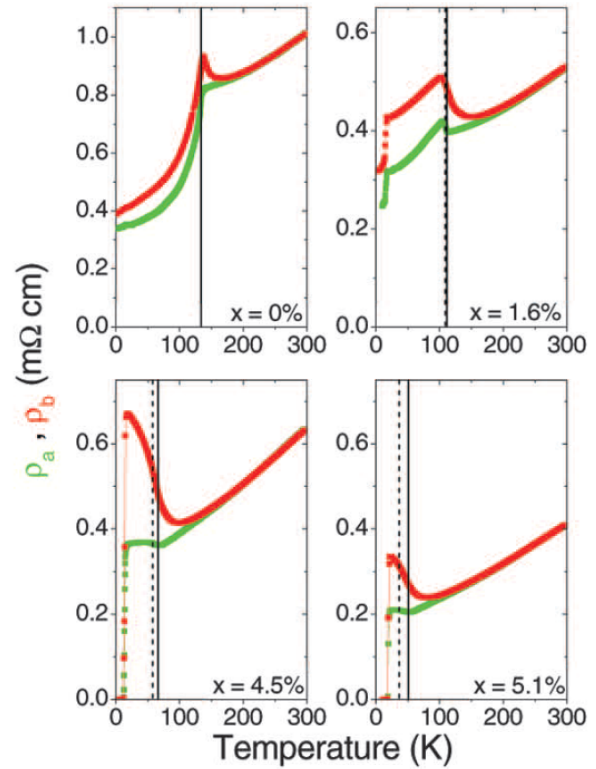
Abbildung 2.2.6.: Rotationssymmetriebruch des Gitters.

während sie in der orthorhombischen Struktur unterschiedlich groß sind, siehe Abb. 2.2.6. Während das Gitter oberhalb von T_S eine C_4 -Rotationssymmetrie hat, das heißt bei Drehung um 90° um die c -Achse verändert sich das Gitter nicht, funktioniert eine solche Drehung unterhalb T_S nur um 180° , was eine C_2 -Rotationssymmetrie darstellt. Die Ausbildung dieser Gitterstruktur erfolgt in Domänen, die untereinander nicht ausgerichtet sind. Man spricht in diesem Zusammenhang von einem verzwilligten Zustand. Da die Rotationssymmetriebruchung in den Ebenen der FeAs -Struktur stattfindet, basieren die folgenden Betrachtungen nur auf zweidimensionalen Modellen in der ab -Ebene.

Dehnt man das Material etwas und gibt der Strukturverzerrung damit eine Vorzugsrichtung, kann man erreichen, dass alle Domänen gleich ausgerichtet sind. In solchen Systemen ist die makroskopische Auswirkung auf physikalische Größen messbar [108]. Abhängig davon, ob in a - oder b -Richtung gemessen wird, zeigen die Transportkoeffizienten, in diesem Fall Widerstand und Seebeck-Effekt, starke Anisotropien. Beispiele sind für P-dotiertes EuFe_2As_2 [106] und Co-dotiertes BaFe_2As_2 [107] in Abb. 2.2.7 gezeigt. Die größte Anisotropie der Gitterparameter beträgt im undotierten BaFe_2As_2 $(a - b)/(a + b) = 0,36\%$ und nimmt mit steigender Dotierung monoton ab [109]. Die Widerstandsanisotropie ρ_b/ρ_a verhält sich nicht monoton mit steigender Dotierung und erreicht Werte von bis zu 2 [107] nahe optimaler Dotierung. Die Anisotropie des Widerstandes kann also nicht allein durch



(a) Spezifischer Widerstand und Seebeck-Koeffizient gemessen in a - und b -Richtung an P-dotiertem EuFe_2As_2 aus [106].



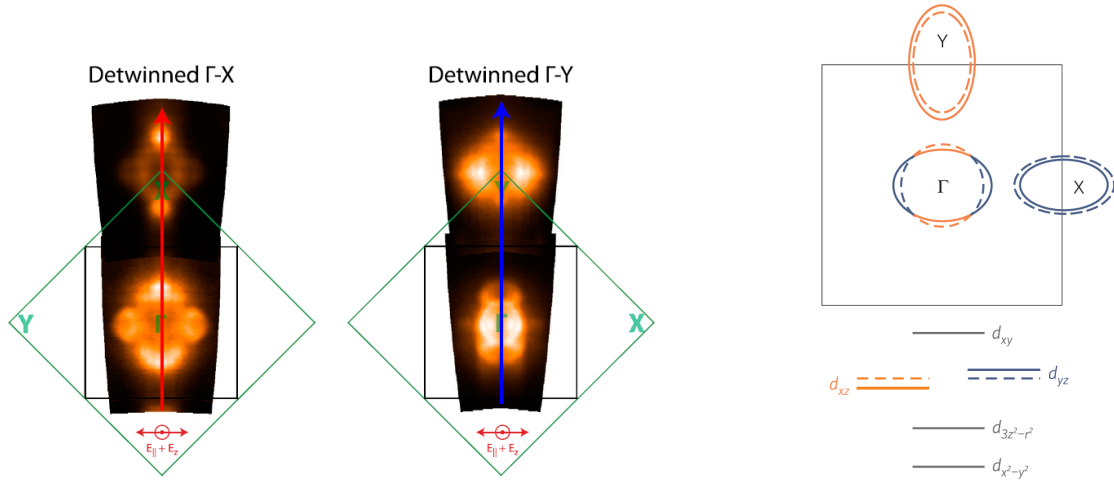
(b) Spezifischer Widerstand gemessen in a - und b -Richtung an verschiedenen Konzentrationsstufen x von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aus [107].

Abbildung 2.2.7.: Anisotropie des elektrischen Transports in entzwilligten 122-FeAs-Supraleitern.

die sich ausbildende orthorhombische Strukturverzerrung erklärt werden.

Untersuchungen der elektronischen Struktur mit ARPES haben gezeigt, dass an T_S die C_4 -Rotationssymmetrie auf der Fermifläche ebenfalls gebrochen wird. Die Messung an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [97] ist in Abb. 2.2.8(a) dargestellt. Qualitativ gleiche Ergebnisse erhält man an $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [110]. Das geht mit einer Energieaufspaltung der d_{xz} und d_{yz} dominierten Orbitale einher, schematisch abgebildet in 2.2.8(b). Durch diese Verschiebung einzelner Orbitale ergibt sich auf der Fermifläche eine Anisotropie bezüglich orthogonaler Richtungen, siehe Abb. 2.2.3.

Eine dritte Symmetriebrechung ist im magnetischen System, also den Spins, messbar. Mittels der Messung magnetischer Drehmomente in P-dotiertem BaFe_2As_2 ließ sich feststellen, dass die statische Spinsuszeptibilität in a -Richtung χ_{aa} von der in b -Richtung unterhalb einer Temperatur $T^* > T_S$ abweicht [111]. Die Suszeptibilität ist definiert als der Proportionalitätskoeffizient zwischen Magnetisierung und angelegtem magnetischen



(a) ARPES-Daten der Fermifläche von entzwilltem BaFe₂As₂ in zwei orthogonalen Richtungen auf der Fermifläche entlang $\Gamma - X$ und $\Gamma - Y$ für $T < T_S$ aus [97].

(b) Schematische Darstellung der Orbitalaufspaltung unterhalb T_S und der damit einhergehenden Änderung der Fermifläche aus [105]. Gestrichelte Linien stellen den Zustand oberhalb von T_S , und durchgezogene Linien den Zustand unterhalb T_S , dar.

Abbildung 2.2.8.: Orbitale Symmetriebrechung der C_4 Rotationssymmetrie.

Feld H :

$$M_i = \sum_j \chi_{ij} H_j. \quad (2.2.6)$$

In tetragonalen Systemen gilt durch die C_4 -Symmetrie $\chi_{aa} = \chi_{bb}$ und $\chi_{ab} = \chi_{ba} = 0$. In orthorhombischen Systemen müssen diese Bedingungen nicht erfüllt sein.

Es gibt also drei Klassen von Rotationssymmetriebrechungen, zumindest im BaFe₂As₂-System, die bei mehr oder weniger der gleichen Temperatur auftreten. Das sind das Gitter, die orbitale Ordnung und die Spin-Ordnung. Diese Ordnungen rufen in der C_2 -Phase Anisotropien in den physikalischen Messgrößen hervor. Das wirft die Frage auf, welcher Ordnungsparameter der drei Klassen ursprünglich für die kollektive Rotationssymmetriebrechung ist. Die Anisotropie in elektrischen Transportmessungen deutet darauf hin, dass sie nicht aus der strukturellen Verzerrung stammt. Daraus würde folgen, dass die Ordnung aus dem elektronischen System selbst kommt und das Gitter bloß der Verzerrung folgt.

Flüssigkristalle haben eine Phase, in der die Orientierung der Moleküle die Rotationssymmetrie brechen, die Symmetrie der Translation aber erhalten bleibt. Das heißt, dass der Ordnungsparameter dieses Übergangs kein Vektor sondern ein Direktor ist, der eine Achse, aber keine Richtung definiert. Diese Phase nennt man nematisch. In Analogie wird auch die Rotationssymmetriebrechung in den FeAs-Supraleitern, die ebenfalls ohne Bruch der Translationssymmetrie vonstatten geht, nematisch genannt [112].

Die theoretische Darstellung eines Phasenübergangs lässt sich in der Landau-Theorie

realisieren. Dabei wird die freie Energie des Systems in eine Taylorreihe als Funktion des Ordnungsparameters Ψ_1 , in der Nähe des Phasenüberganges, entwickelt. Ungerade Potenzen des Ordnungsparameters kommen nicht im Landau-Potential F vor, da sonst die Phase oberhalb der kritischen Temperatur T_{nem} , wie auch der Phasenübergang selbst, thermodynamisch nicht stabil wären. Der Ordnungsparameter ist oberhalb des symmetriebrechenden Phasenübergangs Null und wird erst bei der kritischen Temperatur zum entscheidenden Parameter für das thermodynamische System [113]. Die drei genannten Klassen von Ordnungen des Kristalls korrespondieren zu drei Ordnungsparametern Ψ_i , die in der nematischen Phase alle verschieden von Null sind. Da alle Ordnungsparameter dieselbe C_4 -Symmetrie brechen, sind ihre bilinearen Kombinationen invariant unter Symmetrietransformationen und tragen zur freien Energie bei [105]. Folglich hat die freie Energie die Form:

$$F(\Psi_1, \Psi_2, \Psi_3) = \frac{\alpha}{2}\Psi_1^2 + \frac{\beta}{4}\Psi_1^4 + \lambda_{12}\Psi_1\Psi_2 + \frac{\gamma}{2}\Psi_2^2 + \lambda_{13}\Psi_1\Psi_3 + \frac{\delta}{2}\Psi_3^2 + \lambda_{23}\Psi_2\Psi_3, \quad (2.2.7)$$

worin λ_{ij} die Kopplungskonstanten und α , β , γ und δ die Entwicklungsparameter der Theorie sind. Den Wert für den Ordnungsparameter erhält man aus der Bedingung, dass sich die freie Energie im Minimum befinden muss. Schaut man sich nur den primären Ordnungsparameter Ψ_1 unter der Bedingung $\lambda_{ij} = 0$ an, folgt:

$$\frac{dF}{d\Psi_1} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.2.8)$$

$$\Psi_1^2 = -\frac{\alpha}{\beta}. \quad (2.2.9)$$

Die inverse Suszeptibilität zum Ordnungsparameter erhält man aus:

$$\chi_1^{-1} = \frac{\partial^2 F}{\partial \Psi_1^2}. \quad (2.2.10)$$

Das heißt, oberhalb der Ordnungstemperatur entspricht α der inversen Suszeptibilität χ_1^{-1} . Der Koeffizient α ist entsprechend der möglichen Lösungen für das Landau-Potential für $T > T_{\text{nem}}$ positiv, an T_{nem} Null und unterhalb T_{nem} negativ. Er ist folglich temperaturabhängig. Setzt man die Kopplungskonstante $\lambda_{12} \neq 0$, dann ergibt sich für den sekundären Ordnungsparameter:

$$\frac{dF}{d\Psi_2} \stackrel{!}{=} 0 \quad (2.2.11)$$

$$\Psi_2 = -\gamma^{-1}\lambda_{12}\Psi_1. \quad (2.2.12)$$

Sobald der primäre Ordnungsparameter endlich wird, erzeugt er sofort auch eine Ordnung

von Ψ_2 . Die gleiche Überlegung gilt analog für Ψ_3 . Das heißt, an der Phasenübergangstemperatur ordnen alle drei Klassen gleichzeitig und es ist folglich nicht bestimmbar, welche Ordnung ausschlaggebend für die nematische Phase ist.

Genauso wie sich die drei Ordnungen untereinander über die Kopplungskonstanten beeinflussen, werden die Suszeptibilitäten der Ordnungsparameter Ψ_2 und Ψ_3 durch χ_1 beeinflusst [105]. Ist der Phasenübergang erster Ordnung, springen die Suszeptibilitäten gleichzeitig auf einen anderen Wert, sodass auch in diesem Fall keine Unterscheidung möglich ist. Im Falle eines Phasenübergangs zweiter Ordnung können die Suszeptibilitäten schon oberhalb T_{nem} ansteigen. Sind zusätzlich die Kopplungskonstanten klein, wird die Suszeptibilität der primären Ordnung χ_1 schon sehr groß sein, während die Suszeptibilitäten der sekundären Ordnungsparameter noch vergleichsweise klein sind und erst kurz oberhalb von T_{nem} ansteigen [105].

In einem solchen Fall könnte man durch Messung aller Suszeptibilitäten oberhalb von T_{nem} , das heißt oberhalb T_S , entscheiden, welche Klasse an Verzerrung primär verantwortlich für die nematische Phase ist. Das Ansteigen der Suszeptibilität zeigt sich durch Fluktuationen der Ordnungsparameter oberhalb T_{nem} , schematisch dargestellt in Abb. 2.2.2(b).

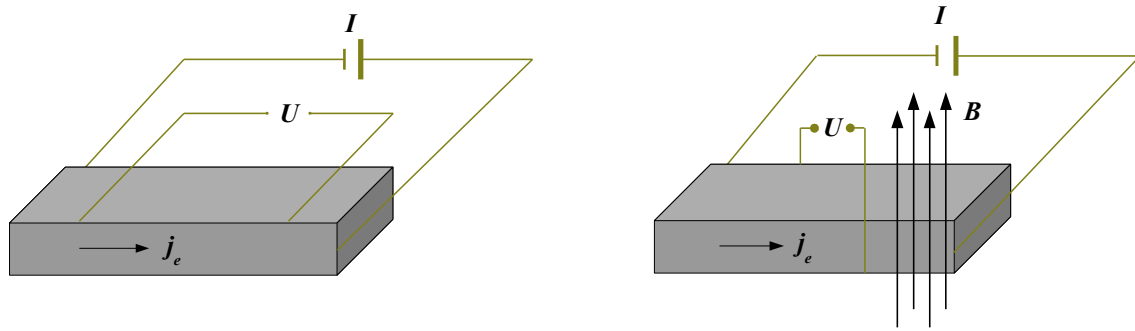
3. Methoden

3.1. Probenhandhabung

Der Großteil der in dieser Arbeit untersuchten Kristalle, ganz besonders die Verbindung $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$, sind sehr reaktiv in Luft, vor allem hervorgerufen durch das hochreaktive Alkalimetall Natrium. Daraus entsteht die Notwendigkeit die Kristalle während des gesamten Vorbereitungsprozesses, wie auch während der Messung, entweder unter einer inerten Atmosphäre oder in Vakuum zu lagern. Nachfolgend wird beschrieben, wie diese Bedingungen sichergestellt werden.

In der Kristallherstellung wird in mit Argon gefüllten Handschuhboxen gearbeitet. Der Sauerstoff- und Wassergehalt wird durchgehend kontrolliert und ist im Allgemeinen kleiner als 0,1 ppm. Um aus den Ausgangsstoffen einen Einkristall wachsen zu lassen, wird die Mischung der Ausgangsstoffe in einem Aluminium-Schmelztiegel innerhalb eines Niob-Containers verschweißt, der in einer evakuierten Quarzampulle verschlossen wird [114, 115]. Nach der Reaktion lässt sich der Einkristall in einer Argonbox aus den ihn umschließenden Containern holen.

Die so hergestellten Verbindungen werden in einer ausgeheizten Transportflasche verpackt. Das Ausheizen verhindert Kondenswasserbildung am Rand der Flasche. So können sie innerhalb des Hauses in eine weitere Argonbox transportiert werden. Der Transportprozess nimmt nur wenige Minuten in Anspruch. Die zweite mit Argon gefüllte Handschuhbox hat eine um 2 m verlängerte Hauptschleuse, sodass die Messstäbe komplett eingeschleust werden können. So ist ein Präparieren der Probe direkt im Messstab unter Argon-Atmosphäre möglich. Nach abgeschlossener Kontaktierung wird der Messstab innerhalb der Handschuhbox geschlossen und direkt nach dem Ausschleusen mittels Turbomolekularpumpe evakuiert. Nachdem ein Druck niedriger als $1 \cdot 10^{-6}$ mbar erreicht ist, wird der Messstab ins flüssige Helium gesetzt. Das ab diesem Moment einsetzende Kryovakuum an der Wandinnenseite des Messstabes sorgt dafür, dass sich die Probe während der gesamten Messdauer unter Hochvakuumbedingungen befindet.



(a) Schema einer Widerstandsmessung

(b) Schema einer Hallwiderstandsmessung

Abbildung 3.2.1.: Vierpunktmessmethode des Widerstandes und des Hall-Effektes.

3.2. Messmethodik

Die im vorherigen Kapitel erklärten linearen Transportkoeffizienten müssen unter verschiedenen Bedingungen gemessen werden. Es handelt sich um Transportkoeffizienten erster Ordnung, das heißt alle Messungen erfolgen im thermischen Gleichgewicht. Im Folgenden wird im Detail erklärt, wie die Kontakte für welche Transportmessung anzubringen sind und welche Bedingungen während der Messung sichergestellt werden müssen.

3.2.1. Widerstand und Hall-Effekt

Während der Messung von Widerstand und Hall-Effekt darf kein thermischer Gradient $\nabla T = 0$ in der Probe vorliegen. Als weitere Voraussetzung muss die Probe außer an den elektrischen Kontaktstellen elektrisch isolierend befestigt sein. Beide Voraussetzungen werden erfüllt, indem die Probe mit GE Varnish plan auf das Wärmebad des Messstabes aufgeklebt wird. Dadurch ist die Kristallunterseite flächig an das Wärmebad angekoppelt und man geht von einem verschwindend geringem thermischen Gradienten aus. Mithilfe einer Stromquelle wird als weitere Voraussetzung ein homogener und gleichbleibender elektrischer Strom im Kristallvolumen generiert. In Abb. 3.2.1(a) ist dargestellt, wie die elektrischen Kontakte auf die Probe geklebt werden. Es handelt sich um die Vierpunktmethode, bei der vier elektrische Kontakte auf die Probe gebracht werden. Dadurch wird sichergestellt, dass im Spannungsstromkreis, in dem sich nur die Probe und das Spannungsmessgerät mit hoher Eingangsimpedanz befinden, kein Strom fließt und somit tatsächlich nur der Spannungsabfall über die Probe gemessen wird. Im Gegensatz dazu würden bei der Zweipunktmethode auch die Widerstände der Zuleitungen und der Klebeflächen mitgemessen werden. Zur Realisierung der Vierpunktmessung gibt es zwei Stromkontakte an

den zwei gegenüberliegenden Seiten der Probe. Der elektrisch leitende Kleber¹ muss die komplette Seite bedecken um einen homogenen Stromfluss durch das gesamte Probenvolumen zu ermöglichen. Auf der Oberseite der Probe werden zwei plan und parallel zueinander aufgeklebte Spannungskontakte senkrecht zur Stromrichtung mit möglichst kleiner Klebefläche angebracht, um die Messung und gleichzeitige Mittlung des Spannungsabfalls zwischen diesen beiden Kontakten über der Probe zu gewährleisten.

Die Kontaktierung zur Messung des Hall-Effektes ist im Prinzip gleich, aber die Spannungskontakte müssen nicht senkrecht zur Stromrichtung sondern genau gegenüber entlang der Stromrichtung, senkrecht zum angelegten magnetischen Feld, angeklebt werden, wie in Abb. 3.2.1(b) dargestellt. Natürlich können beide Messungen, die des Widerstandes und des Hall-Effektes, gleichzeitig vorgenommen werden unter der Anwendung von sechs Kontakten und der gleichzeitigen Messung mit zwei Spannungsmessgeräten. Unter diesen Bedingungen ist auch die Messung des Magnetwiderstandes $R_{xx}(B)$ über die normalen Widerstandskontakte bei angelegtem Magnetfeld möglich.

Beim Messvorgang wird mit einer Stromquelle² ein definierter Strom I durch die Probe geschickt. Nach einer kurzen Wartezeit von typischerweise 0,15 s hat sich der Strom stabilisiert und die Spannung kann über die beiden Spannungskontakte gemessen³ werden. Die Messsoftware mittelt die gemessene Spannung über 2 s, man erhält U_{\rightarrow} . Danach wird der Strom in der anderen Richtung durch die Probe geschickt und ebenfalls die erhaltene Spannung U_{\leftarrow} gemittelt. Parallel wird die Temperatur T während der gesamten Messzeit von gut 4 s aufgezeichnet⁴ und gemittelt. Daraus ergibt sich ein Messpunkt mit den folgenden Angaben:

$$T, \quad I, \quad U = \frac{U_{\rightarrow} + U_{\leftarrow}}{2} . \quad (3.2.1)$$

Für den Widerstand folgt $R(T) = \frac{U}{I}$. Diese Methode der Messung in beiden Richtungen ermöglicht das Herausrechnen eventuell auftretender Spannungen, die ohne Stromfluss in der Probe anliegen könnten, da sich eine solche verfälschende Spannung nicht mit dem Ändern der Stromrichtung verändert. Ein Grund dafür könnte ein nicht ganz verschwindender thermischer Gradient und daraus resultierend eine Thermospannung sein.

Für den spezifischen Widerstand ergibt sich:

$$\rho_{xx} = R(T) \cdot \frac{bh}{l} , \quad (3.2.2)$$

wobei b und h die Breite und die Höhe der Probe, also die Querschnittsfläche senkrecht

¹Silberepoxydkleber, Epo-tek H20E

²Keithley 6221 DC and AC current source

³Keithley 2182 Nanovoltmeter

⁴Lakeshore 340 Temperature controller

zur Stromrichtung darstellen. l ist der mittlere Abstand der beiden Spannungskontakte. Die gleiche Herangehensweise gilt für den Magnetwiderstand $\rho_{xx}(B)$, bei dessen Messung noch zusätzlich die Stärke des Magnetfeldes aufgezeichnet werden muss.

Für die Messung des Hall-Effektes gilt das gleiche Prinzip wie bei der Messung des Widerstandes. Allerdings muss die Möglichkeit einer Fehlzentrierung der Kontakte beachtet werden. Durch einen solchen Versatz der Kontakte würde man immer auch einen Anteil des Widerstandes entlang der Stromrichtung messen. Dieser lässt sich durch Asymmetrisierung mithilfe der Magnetfeldrichtung herausrechnen. Dazu wird zuerst bei einem angelegten Magnetfeld B die Spannung über die Hallkontakte $U(B)$, gemittelt für beide Stromrichtungen, aufgenommen. Danach dreht man die Richtung des Magnetfeldes um 180° und misst noch einmal die Spannung $U(-B)$. Diese setzt sich zusammen aus einem Anteil U_{xx} , dem normalen Magnetwiderstand, der sich für ein gleichstarkes Magnetfeld aus antiparallelen Richtungen nicht ändert, und dem Anteil U_{xy} , der eigentlich gemessen werden soll und sein Vorzeichen für gedrehtes Magnetfeld ändert. Über:

$$U_{xy} = \frac{U(B) - U(-B)}{2} = \frac{(U_{xx} + U_{xy}) - (U_{xx} - U_{xy})}{2} \quad (3.2.3)$$

lässt sich die gewünschte Hallspannung $U_{xy}(|B|)$ errechnen. Der spezifische Hallwiderstand:

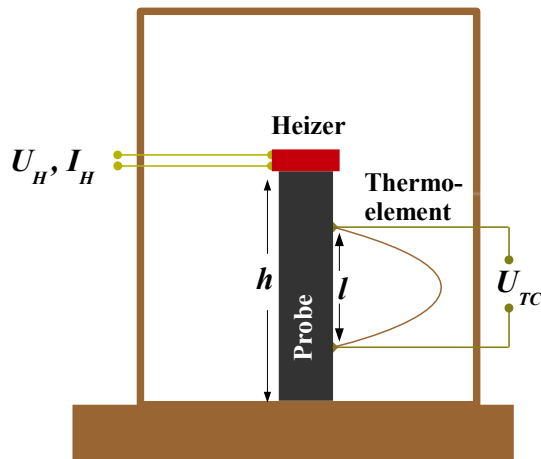
$$\rho_{xy}(|B|, T) = R_{xy}(|B|, T) \cdot h = \frac{U_{xy}}{I} h \quad (3.2.4)$$

ergibt sich aus der Höhe h der Probe, das ist die Probenlänge parallel zum Magnetfeld, und der Hallspannung.

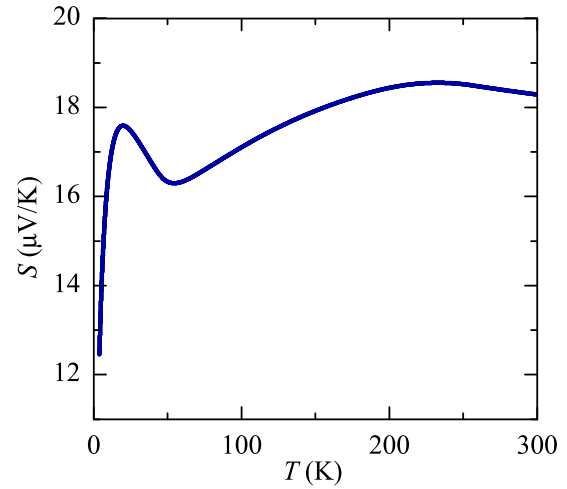
3.2.2. Wärmeleitfähigkeit

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit eines Materials muss der elektrische Strom durch das Material gleich Null sein: $j_e = 0$, es darf also keine geschlossenen elektrischen Bahnen zur Probe geben. Gleichzeitig muss ein homogener Wärmefluss j_q durch die Probe erzeugt werden. Dafür wird das Material auf den Probenhalter, ein Wärmebad mit der Temperatur T_2 , aufgeklebt. Zwischen Probe und Wärmebad befindet sich ein dünner Saphirkristall um den elektrischen Kontakt zu verhindern. Oben auf die Probe wird ein Heizer angeklebt. Der Heizer ist ein SMD-Widerstand mit $R = 2,8 \text{ k}\Omega$. Der Strom I_H durch den Heizer wird durch zwei angelötete Manganindrähte ($\approx 8 \text{ cm}$) geleitet. Über eine Vierpunktmessung der Spannung U_H über dem Heizer, lässt sich die Heizleistung berechnen:

$$P_Q = U_H \cdot I_H. \quad (3.2.5)$$



(a) Probenkontaktierung für die Messung.

(b) Kalibration des Seebeck-Koeffizienten S_{TC} des Thermoelementes.**Abbildung 3.2.2.:** Aufbau der Wärmeleitfähigkeitsmessung.

Aus dieser Heizleistung entsteht in der Probe ein thermischer Gradient ∇T , zwischen der Temperatur T_1 des Heizers und der Temperatur T_2 des Wärmebads. Dieser Gradient ruft einen Wärmestrom j_q hervor. Entlang dieses Wärmestromes werden die beiden Kontakte eines Thermoelements⁵ mit einem thermisch gut leitenden aber elektrisch isolierenden Kleber⁶ angeklebt. Die Geometrie des Aufbaus ist in Abb. 3.2.2(a) dargestellt. Die entstehende Thermospannung, einmal mit und einmal ohne angeschaltetem Heizer, wird gemessen und voneinander abgezogen um eventuell schon vorhandene thermische Gradienten herauszurechnen. Über U_{TC} und mit der bekannten Thermokraft S_{TC} des Thermoelements (siehe Abb. 3.2.2(b)) lässt sich der Temperaturunterschied ΔT zwischen den beiden Punkten des Thermoelementes berechnen:

$$\Delta T = \frac{U_{TC}}{S_{TC}}. \quad (3.2.6)$$

Unter der Annahme, dass die komplette Heizleistung als Wärmestrom durch die Probe transportiert wird, folgt daraus die Wärmeleitfähigkeit des Materials:

$$\kappa(T_{Probe}) = \frac{P_Q \cdot l}{\Delta T \cdot A}, \quad (3.2.7)$$

wobei l den Abstand der Thermoelementkontakte auf der Probe und A die Querschnittsfläche senkrecht zum Wärmestrom bezeichnen. Die Temperatur in der Mitte der Probe ergibt sich aus der Temperatur des Wärmebades T_2 und der Temperaturdifferenz zwischen

⁵Thermoelement aus Au mit 0,07at.% Fe und einem Chromel-P Draht von Leico Industries Inc. mit einem Durchmesser von $\varnothing = 76 \mu\text{m}$.

⁶Deltabond 152 mit Härter A4

den Thermoelementkontakten, sowie der Höhe der Probe h :

$$T_{Probe} = T_2 + 0,5 \frac{h}{l} \Delta T. \quad (3.2.8)$$

Die Betrachtungen bis hier gelten unter der Annahme, dass die gesamte Heizleistung durch die Probe ins Wärmebad gelangt. Es ist jedoch anzunehmen, dass Teile der Heizleistung durch Wärmeableitung und Wärmestrahlung verloren gehen. Ein Teil der Heizleistung wird in den Manganindrähten verloren gehen. Durch den im Vergleich zum Heizer niedrigen Widerstand, bleibt dieser Leistungsverlust weit unter 1% und kann somit vernachlässigt werden. Um Wärmeableitung zu vermindern werden die Messungen im Kryovakuum bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Wärmeableitung kann nur durch die angeklebten Drähte entstehen, von hoher Priorität ist die thermische Abkopplung des Heizers vom Wärmebad. Dafür wurden im vorliegenden Experimentalaufbau Manganin-Drähte verwendet, die den Wärmefluss durch die Drähte im Vergleich zum Fluss durch die Probe $\ll 0,1\%$ halten. Der Wärmestrom durch das Thermoelement ist bei einer Länge von 8 cm für den verwendeten Golddraht $< 1\%$ [116]. Diese Verluste bleiben aufgrund ihres minimalen Einflusses unberücksichtigt. Die Wärmestrahlung, der das Stefan-Boltzmannsche-Gesetz für graue Strahler zugrundeliegt [117], muss von der gemessenen Wärmeleitfähigkeit noch abgezogen werden. Die abgestrahlte Leistung ist

$$P_{Strahlung} = \epsilon(T) A \sigma (T_{Probe}^4 - T_2^4) \quad (3.2.9)$$

mit A der strahlenden Oberfläche, σ der Stefan-Boltzmann-Konstante und ϵ dem Emissionsgrad. Strahlende Oberflächen sind der Heizer und die Probenoberfläche. Letztere besitzt aber nicht überall die gleiche Temperatur. Deswegen muss Gleichung (3.2.9) über die Probenoberfläche integriert werden⁷

$$P_{Strahlung} = 4\sigma \left((b+d)\epsilon \frac{L^2}{l} + O_{Heizer}\epsilon \frac{L}{l} \right) T_2^3 \delta T := CT_2^3 \delta T. \quad (3.2.10)$$

b, d, L sind die Probenbreite, -dicke und -höhe und O_{Heizer} die Heizeroberfläche. Für ϵ wird Schwarzkörperstrahlung mit $\epsilon = 1$ angenommen. Aus der Summe der Leistungen $P_{gesamt} = P_{Strahlung} + P_{Wärmestrom}$ folgt für die Wärmeleitung:

$$\kappa_{Probe}(T_{Probe}) = \kappa(T_{Probe}) - CT_2^3 \frac{l}{A}. \quad (3.2.11)$$

⁷Für eine genaue Herleitung siehe [118].

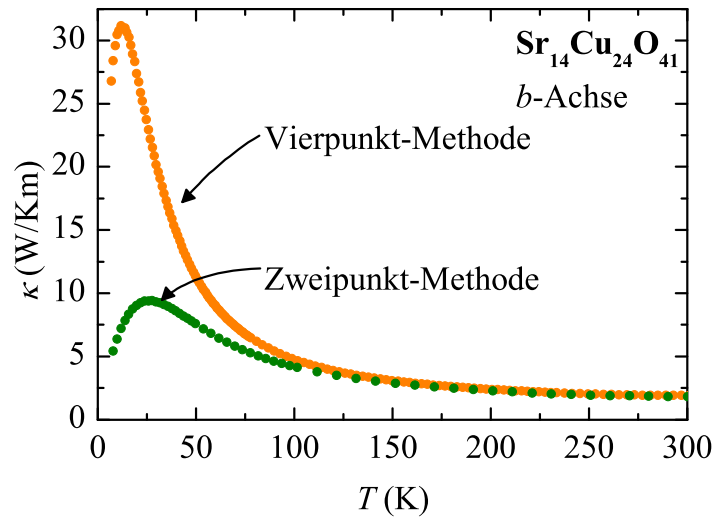
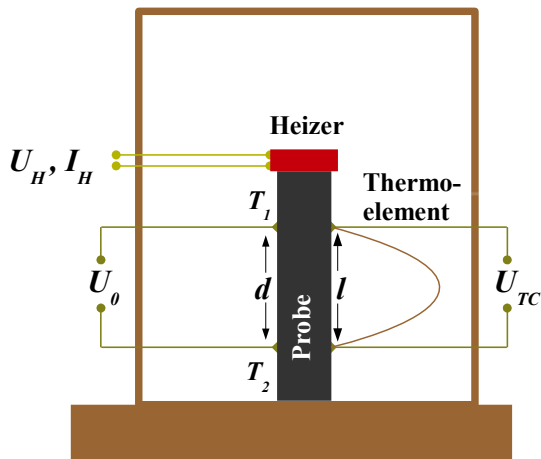


Abbildung 3.2.3.: Wärmeleitfähigkeit von $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ gemessen mit der Zwei- und Vierpunkt-Methode. Im Bereich von Raumtemperatur bis ≈ 120 K sind die Temperaturabhängigkeiten der Wärmeleitfähigkeit vergleichbar. Unterhalb dieser Temperatur gibt es große Abweichungen. Messung durchgeführt von C. Hess.

Mithilfe dieses Zusammenhangs kann das wahre κ_{Probe} für alle Kristalle in dieser Arbeit berechnet werden. Aus Gleichung (3.2.10) ergibt sich, dass die Strahlungsverluste mit T^3 skalieren, also für hohe Temperaturen groß werden. Für typische Probengrößen $2 \text{ mm} \times 1 \text{ mm} \times 0,1 \text{ mm}$ ergibt sich ein Strahlungsverlust bei 300 K von $\approx 0,6 \text{ W/Km}$. Dieser Wert kann schnell über 10% der eigentlichen Wärmeleitfähigkeit betragen.

Die beschriebene Methode ist, ebenfalls wie die elektrische Leitfähigkeit, eine Messung mit der Vierpunktmethode, wobei der Wärmewiderstand von Kleber und Kontaktstellen keine Rolle spielt. Für den Fall einer Zweipunktmessung, falls die Probe für vier Kontakte zu klein ist, wurden mit der vorgestellten Apparatur Testmessungen an $\text{Sr}_{14}\text{Cu}_{24}\text{O}_{41}$ durchgeführt. Bei einer Zweipunktmessung wird der Wärmewiderstand der Klebestellen für die thermische Ankopplung an Heizer und Wärmebad mitgemessen. Der Temperatursprung über diese Klebestellen verfälscht den Absolutwert des Temperaturgradienten. Für hohe Temperaturen $T > 150 \text{ K}$ sind die ermittelten Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeiten vergleichbar (siehe Abb. 3.2.3). Für Temperaturen unterhalb von $\approx 120 \text{ K}$ steigt die Differenz der beiden Messungen extrem an, da der Temperatursprung über den Wärmewiderstand der Klebestellen immer größer wird. Der Absolutwert ist folglich mit einer unbekannten Unsicherheit behaftet und daher sind Messungen mit der Zweipunktmethode nur für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit bei Temperaturen im oberen Messbereich verlässlich.



(a) Probenkontaktierung für die Messung.

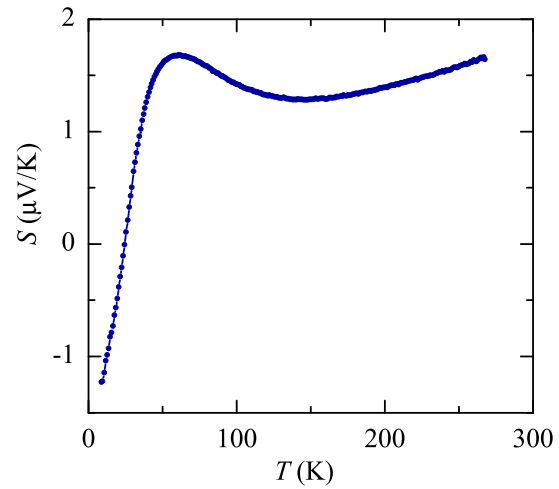
(b) Kalibration des Seebeck-Koeffizienten S_{Cu} des verwendeten Kupferdrahtes.

Abbildung 3.2.4.: Aufbau der Seebeck-Koeffizientenmessung.

3.2.3. Seebeck-Effekt

Der Seebeck-Effekt ist, durch eine kleine Ergänzung des Aufbaus der Messung für die Wärmeleitfähigkeit, leicht messbar. Zusätzlich müssen zwei elektrische Kontakte im Abstand d entlang des Wärmestromes angeklebt werden. Diese beiden Verbindungen werden über ein Spannungsmessgerät miteinander verschalten, womit sich eine in der Probe parallel zum Wärmestrom entstehende Spannung messen lässt (siehe Abb. 3.2.4(a)). Zur Ermittlung des absoluten Seebeck-Koeffizienten des Materials muss noch die Thermospannung der elektrischen Verbindungen, im vorliegenden Fall Kupferdrähte, berücksichtigt werden. Mit der bekannten Thermospannung der Kupferdrähte (siehe Abb. 3.2.4(b)) lässt sich in Abhängigkeit der Beschaltung der Seebeck-Koeffizient der Probe berechnen. Für den Fall, dass der High-Eingang (+) des Spannungsmessgerätes über einen Kupferdraht mit der wärmeren Seite der Probe, also der Kontakt näher am Heizer, verbunden ist, gilt wie immer der Zusammenhang zwischen elektrischem Feld E und elektrostatischem Potential Φ :

$$E = -\nabla\Phi \quad \rightarrow \quad \int_A^B E dx = - \int_A^B d\Phi = \Phi_A - \Phi_B = U_{AB}. \quad (3.2.12)$$

Mithilfe der Kirchhoffschen Regel: die Summe aller Spannungen in einem Stromkreis ergibt Null, folgt

$$0 = \sum U \rightarrow 0 = U_0 + \int \vec{E} d\vec{l}. \quad (3.2.13)$$

Mit der Definition der Thermospannung $\vec{E} = SdT/d\vec{r}$ lässt sich das elektrische Feld ersetzen:

$$U_0 = - \int_{T_0}^{T_2} S_{\text{Cu}} dT - \int_{T_2}^{T_1} S_{\text{Probe}} dT - \int_{T_1}^{T_0} S_{\text{Cu}} dT. \quad (3.2.14)$$

Unter der Annahme, einer sich kaum ändernden Thermokraft S im kleinen Temperaturbereich zwischen T_1 und T_2 , kann man die Integrale ausführen und zusammenfassen:

$$U_0 = -S_{\text{Cu}}(T_2 - T_1) - S_{\text{Probe}}(T_1 - T_2). \quad (3.2.15)$$

Daraus folgt für den Fall der Verbindung von wärmerer Seite der Probe mit dem High-Eingang am Spannungsmessgerät:

$$S_{\text{Probe}} = S_{\text{Cu}} - \frac{U_0}{\Delta T} = S_{\text{Cu}} - \frac{U_0}{T_1 - T_2}. \quad (3.2.16)$$

Für den entgegengesetzten Fall, dass die wärmere Seite der Probe mit dem Low-Eingang (–) des Spannungsmessgerätes verbunden ist, gilt eine analoge Rechnung und damit:

$$S_{\text{Probe}} = S_{\text{Cu}} + \frac{U_0}{\Delta T} = S_{\text{Cu}} + \frac{U_0}{T_1 - T_2}. \quad (3.2.17)$$

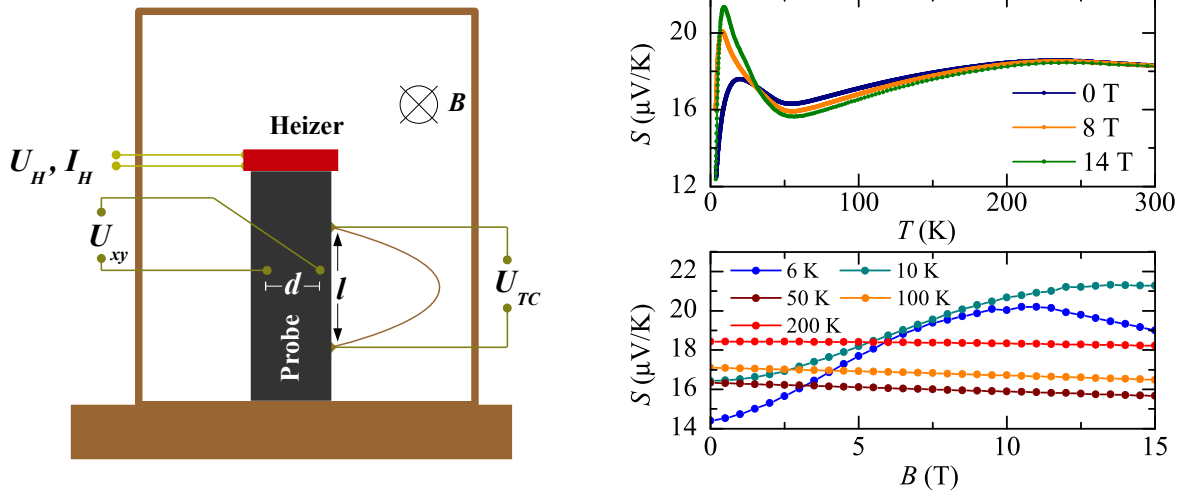
Das aufgeführte ΔT entspricht nicht dem aus der Messung der Wärmeleitfähigkeit, sondern muss erst noch mittels der Abstände der Thermoelementkontakte l und der Thermospannungskontakte d ausgerechnet werden:

$$(\Delta T)_{\text{TP}} = (\Delta T)_{\text{TC}} \cdot \frac{d}{l} = \frac{U_{\text{TC}}}{S_{\text{TC}}} \cdot \frac{d}{l}. \quad (3.2.18)$$

3.2.4. Nernst-Effekt

Aufbauend auf der Messung des Seebeck-Effektes lässt sich die Kontaktierung der Probe für die Messung des Nernst-Effektes einfach erklären. Die einzige Änderung ergibt sich in der Position der elektrischen Leitungen zum Messen des Spannungsabfalls über der Probe. Da bei einer Nernst-Messung ein Magnetfeld senkrecht zum Wärmestrom genutzt wird, welches eine Spannung senkrecht zum Wärmestrom und zum Magnetfeld induziert, müssen die Kontakte in Abhängigkeit von der Magnetfeldrichtung in der gleichen Höhe an den beiden Seiten der Probe angebracht werden. Die Nernst-Effekt-Kontaktierung des Materials ist in Abb. 3.2.5(a) dargestellt.

Eine Fehlzentrierung der Kontakte führt unweigerlich zur zusätzlichen Messung der Spannung U_{xx} entlang des thermischen Gradienten, der schon in der Thermokraft untersucht wurde. Für den Nernst-Effekt ist aber nur der transversale Teil U_{xy} interessant. Um



(a) Probenkontaktierung für die Messung des Nernst-Koeffizienten. (b) Der Seebeck-Koeffizient des Thermoelements im Magnetfeld.

Abbildung 3.2.5.: Aufbau der Nernst-Messung.

diesen zu messen, muss, ähnlich dem elektrischen Hall-Effekt, eine Messung in beide Magnetfeldrichtungen geschehen, um den longitudinalen Teil aus dem Ergebnis herausrechnen zu können, siehe Formel (3.2.3). Die Thermokraft der elektrischen Leitungen spielt aufgrund derselben Temperatur in einer Höhe der Probe keine Rolle und kann vernachlässigt werden. Als Ergebnis bekommt man das Nernst-Signal in Abhängigkeit des Temperaturgradienten und des Magnetfeldes:

$$N(B, T) = \frac{E_y}{\nabla T} = \frac{U_{xy}}{d} \cdot \frac{l}{\Delta T} . \quad (3.2.19)$$

Dabei ist d der horizontale Abstand der Nernst-Kontakte und l der Abstand der Thermoelementkontakte. Wichtig für die Bestimmung des Temperaturgradienten entlang des Materials ist die Beachtung der Magnetfeldabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten des Thermoelementes, exemplarisch dargestellt in Abb. 3.2.5(b). Für Messungen bei konstanter Temperatur und variablem Magnetfeld lässt sich aus den $S(T)$ -Daten für verschiedene Felder die $S(B)$ -Abhängigkeit ableiten, ebenfalls in Abb. 3.2.5(b) für einige Temperaturen abgebildet.

3.3. Messsystem

Für die Durchführung der Messung der verschiedenen Transportkoeffizienten in Abhängigkeit der Temperatur werden Messstäbe benutzt, die in ihrem Innern evakuiert werden können. Damit ist für die Wärmeleitfähigkeitsmessung eines Materials sichergestellt, dass

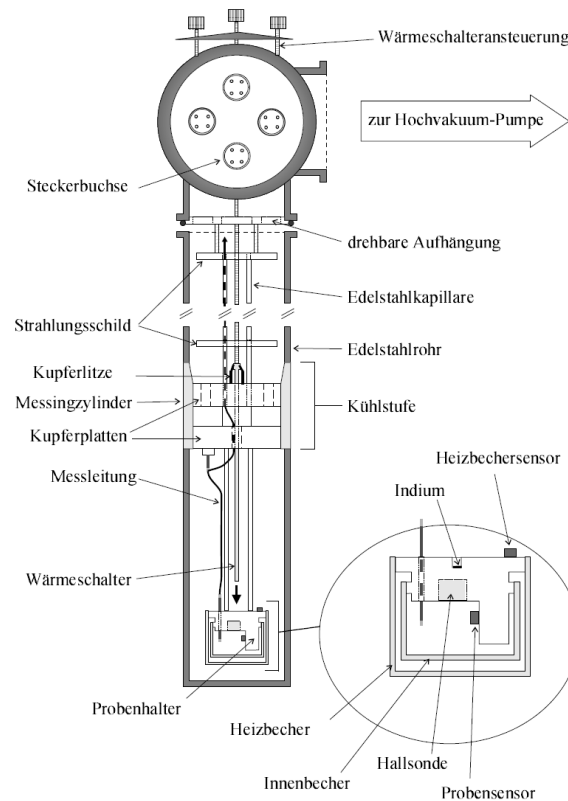


Abbildung 3.3.1.: Schematische Darstellung des Messstabes aus [118].

die Wärmeleitung durch Kontaktgas minimiert ist. Gleichzeitig ist so die inerte Umgebung der reaktiven Einkristalle sichergestellt. Ein solcher Messstab kann eine variable Temperatur am Probenort von $\approx 2,2$ K bis 300 K sicherstellen und konstant halten und ist in Abb. 3.3.1 dargestellt. Dazu wird der Messstab in flüssiges Helium mit einer Temperatur von 4,2 K gebracht. Über eine Wärmekopplung in der Außenhülle und dem Innenleben des Messstabes wird Wärme zeitlich konstant abtransportiert. Mithilfe einer Heizerkappe, die den Probenraum umschließt, wird dem Wärmeabtransport eine Heizleistung entgegengesetzt. Durch die variable Einstellung der Heizleistung kann jede Temperatur zwischen 4,2 K und 300 K stabil eingestellt werden. Für Temperaturen unterhalb der Temperatur des flüssigen Heliums kann am Kryostaten⁸ an der Lambda-Stufe gepumpt werden, um den Druck im Heliumreservior und damit die Temperatur des gesamten Reserviors auf 2,2 K zu senken. Durch diese Methode steigt der Wärmeabtransport pro Zeit, wodurch die Temperatur des Probenraumes absinkt. Die Messung der Probentemperatur erfolgt mit einem CERNOX Temperatursensor, der sich in 2 cm Abstand von der Probe auf dem gleichen Wärmebad befindet. Der Widerstand des Temperatursensors wird mit einem La-

⁸Oxford Kryostat ausgestattet mit supraleitendem Magnet mit 15 T/17 T bei 4,2 K/2,2 K.

keshore Temperaturkontroller⁹ gemessen. Dieser steuert gleichzeitig die Heizleistung über die Heizerkappe mithilfe empirischer Integral-Proportional-Regelparameter.

3.4. Abschätzung der Messunsicherheit

Um die Genauigkeit der Messungen abschätzen zu können, müssen mögliche Quellen von Unsicherheiten betrachtet und soweit möglich in ihrem Einfluss begrenzt werden. Die in allen Messungen ausschlaggebende Größe mit der größten Unsicherheit ist die Geometrie der Probe, sowie die Abmessungen der Abstände der Kontakte. Da die relativen Unsicherheiten umso größer werden, wenn die Probengrößen sinken, muss auf möglichst große Proben zurückgegriffen werden. Allerdings war durch die Schichtstruktur der Kristalle selten eine größere Dicke als 0,2 mm erreichbar. Die typische Größe einer Klebefläche eines Kontaktes liegt im Bereich $\varnothing \approx 0,2$ mm. Für kleine Kristalle können diese Unsicherheiten schnell eine relative Unsicherheit von 40% erreichen. Da es sich dabei um eine systematische Unsicherheit handelt, die während des gesamten Verlaufes der Messung konstant bleibt, ändert diese nur den Absolutwert des Ergebnisses, aber nicht den temperaturabhängigen Verlauf.

Die Temperatur für jeden Messpunkt ist ebenfalls mit Unsicherheiten behaftet. Die Messung eines Widerstandspunktes erfolgt während einer Temperaturänderung und dauert ≈ 4 s, bei einer maximal verwendeten Rate von 1 K/min. Daraus ergibt sich eine maximale Temperaturunsicherheit von 0,07 K pro Messpunkt. Dazu kommt die Ungenauigkeit der Messung der Temperatur, die für 4 K bei $\approx 0,008$ K und für Raumtemperatur bei $\approx 0,1$ K liegt [119]. Für die Messung der anderen Transportkoeffizienten wird zuerst die Temperatur auf einen konstanten Wert geregelt, sodass die Standardabweichung über 30 s kleiner als 10 mK war. Erst dann beginnt die eigentliche Messung.

Die Unsicherheiten der Stromquelle und des Spannungsmessgerätes sind mit jeweils $\Delta I/I = 0,05\%$ und $\Delta U/U = 0,01\%$ angegeben.

⁹Lakeshore 340 Temperature Controller

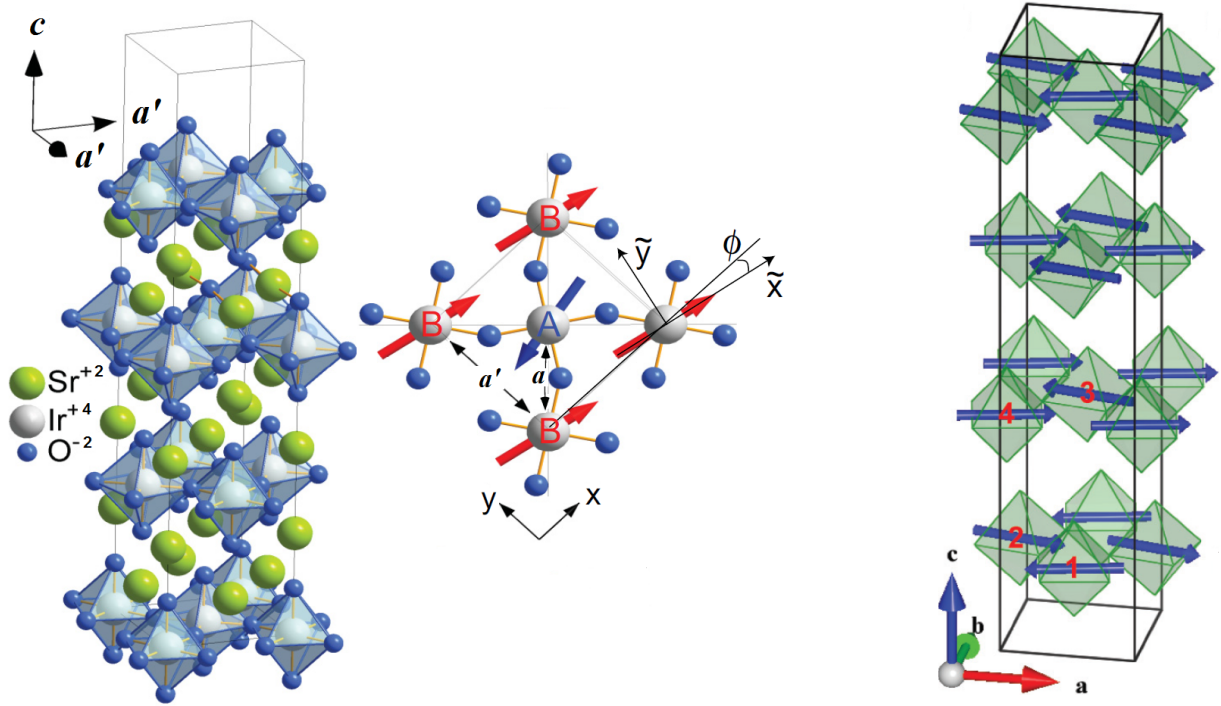
4. Sr_2IrO_4

4.1. Einleitung

Sr_2IrO_4 ist ein Vertreter der Iridat-Familie mit geschichteter Struktur. An den Ecken verbundene IrO_2 -Plaketten bilden ein Quadratgitter von Ir^{4+} -Ionen, das die Ebenen der Schichtstruktur aufbaut. Benachbarte IrO_2 -Ebenen werden von SrO -Schichten getrennt [120], siehe Abb. 4.1.1(a). Der Gitterparameter innerhalb der Ebenen des quadratischen Gitters ist $a' = 5,5 \text{ \AA}$ und rechtwinklig zu den Ebenen $c = 25,8 \text{ \AA}$. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Ir-Ionen ergibt sich aus $\sqrt{2}a = a'$ zu $a = 3,9 \text{ \AA}$ [121].

In den Iridaten kommt den $5d$ -Elektronen des Iridiums eine entscheidende Rolle zu. In diesen Übergangsmetalloxiden mit $5d$ -Elektronen ist die Coulomb-Wechselwirkung U im Vergleich mit den $3d$ -Elektronen um den Faktor 2 reduziert, da die $5d$ -Orbitale räumlich ausgedehnter sind [122]. Gleichzeitig wird die Spin-Bahn-Kopplung viel stärker, da sie sich proportional zur Ordnungszahl Z^4 verhält. Sie steigt um etwa den Faktor 10 an [123]. Das Kristallfeld in diesen Materialien spaltet die entarteten $5d$ -Energieniveaus in das obere e_g - und das tiefer liegende t_{2g} -Energieniveau. Zusätzlich sorgt die starke Spin-Bahn-Kopplung für eine signifikante Aufspaltung der t_{2g} -Orbitale in $J_{\text{eff}} = 1/2$ und $J_{\text{eff}} = 3/2$ Zustände [124] (vergleiche Abb. 4.1.2(a)). Das energetisch höher liegende $J_{\text{eff}} = 1/2$ Band hat eine so schmale Breite, dass schon eine schwache Coulomb-Wechselwirkung mit kleinem U in eine Aufspaltung in oberes und unteres Hubbard-Band führen kann. Falls das $5d$ -Band halbgefüllt ist, also $5d^5$ [125], führt das zu einem Mott-Isolator, dargestellt in Abb. 4.1.2(b). Dieser Zustand wird Spin-Bahn-induzierter Mott-Isolator genannt, da die Lokalisation der Elektronen nicht nur durch die Coulomb-Wechselwirkung sondern hauptsächlich durch die Spin-Bahn-Kopplung zustande kommt. Diese Materialien sind neuartige Mott-Isolatoren, die die Realisierung neuer Quantenmagnete ermöglichen.

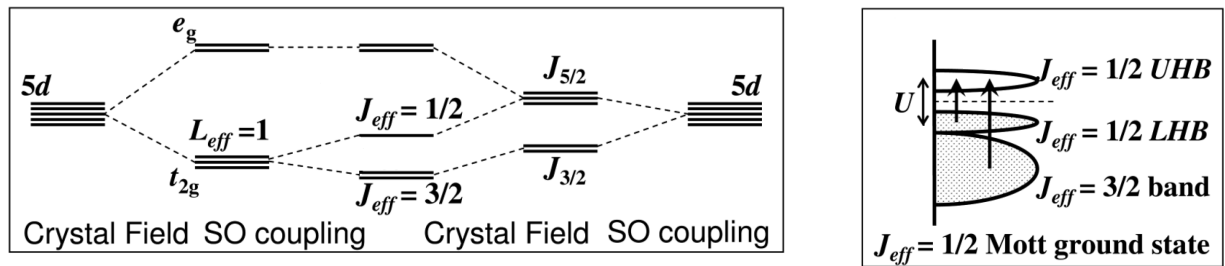
Sr_2IrO_4 ist durch das Ir^{4+} ein solches Material mit halbgefülltem $5d$ Band. Mittels Widerstandsmessungen, siehe Abb. 4.1.3(a), wurde der beschriebene isolierende Grundzustand nachgewiesen [128–130]. Der Widerstand ist bei Raumtemperatur im Vergleich zu konventionellen Metallen recht hoch und steigt mit fallender Temperatur sehr stark um mehr als vier Größenordnungen an. Für $T \rightarrow 0$ liegt ρ im Bereich 10^4 \Omega cm . Daraus folgt, dass Sr_2IrO_4 als Isolator mit lokalisierten effektiven $J_{\text{eff}} = 1/2$ Momenten an den Ir^{4+} -Ionen



(a) Links die Gitterstruktur von Sr_2IrO_4 aus [126]. Die IrO_6 -Oktaeder bilden das Quadratgitter, dazwischen sitzen die Sr-Atome. Rechts daneben die ab -Ebene aus c -Richtung gesehen. A und B bezeichnen die Ir-Ionen. a' ist der Gitterabstand der Einheitszelle, a der Ir-Ir-Abstand. Der Verkippungswinkel ϕ definiert die Richtung der Pseudospins \vec{S} .

(b) Magnetische Struktur von Sr_2IrO_4 gemessen mit Neutronenstreuung [127]. Die verdrehten IrO_6 -Oktaeder sind grün dargestellt mit ihrer jeweiligen Spinausrichtung.

Abbildung 4.1.1.: Struktur von Sr_2IrO_4 .



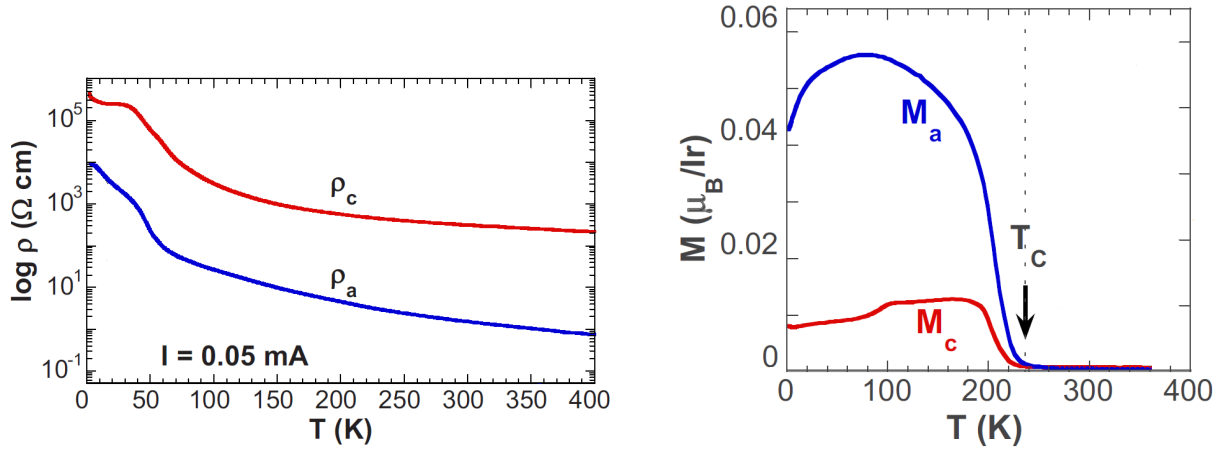
(a) Energieniveaufspaltung der $5d$ -Orbitale durch Kristallfeld und Spin-Bahn-Kopplung.

(b) Aufspaltung des $J_{\text{eff}} = 1/2$ in unteres und oberes Hubbard-Band.

Abbildung 4.1.2.: Darstellung der Niveaufspaltung in Spin-Bahn-induzierten Mott-Isolatoren aus [124].

beschrieben werden kann.

Zwischen den $J_{\text{eff}} = 1/2$ Momenten existiert ein starker antiferromagnetischer Austausch mit der Größenordnung $J \approx 0,06$ eV [132–134], der zu zweidimensionalen magnetischen Anregungen führt, nachgewiesen mittels resonanter inelastischer Röntgenstreuung (RIXS)



(a) Spezifischer Widerstand von Sr_2IrO_4 in a - und c -Richtung in halblogarithmischer Darstellung aus [129].

(b) Magnetisierungsdaten in 200 mT von Sr_2IrO_4 aus [131]. Markiert ist die Ordnungstemperatur des kleinen ferromagnetischen Moments.

Abbildung 4.1.3.: Bekannte physikalische Eigenschaften von einkristallinem Sr_2IrO_4 .

[132]. Sr_2IrO_4 ordnet antiferromagnetisch unterhalb von $T_N \approx 224 \text{ K}$, wobei auch ein schwaches ferromagnetisches Moment mit $\approx 0,06 \mu_B/\text{Ir}$ (siehe Abb. 4.1.3(b)) durch die Verkipfung der IrO_6 -Oktaeder entsteht [121, 127, 135], dargestellt in Abb. 4.1.1(b).

Die lokalen Momente befinden sich damit in einer quasi zweidimensionalen Umgebung auf einem Quadratgitter. Daher liegt die Vermutung nahe, dass man solche $J_{\text{eff}} = 1/2$ Systeme ähnlich behandeln kann wie die zweidimensionalen Heisenberg $S = 1/2$ Antiferromagnete. Tatsächlich wird in theoretischen Betrachtungen gezeigt, dass sich das zweidimensionale System der $1/2$ Pseudospins in Sr_2IrO_4 als zweidimensionaler Heisenberg-Hamilton-Operator mit einem richtungsabhängigen Term durch die Hundsche Kopplung beschreiben lässt [135]. Ignoriert man die Hundsche Kopplung fürs Erste $J_H = 0$, erhält man für Sr_2IrO_4 einen Hamilton-Operator, der symmetrische und unsymmetrische Beiträge hat [135]:

$$\mathcal{H} = J \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + J_z S_i^z S_j^z + \vec{D} \cdot [\vec{S}_i \times \vec{S}_j] \quad (4.1.1)$$

mit dem zweiten und dritten Term als der symmetrischen und der unsymmetrischen Dzyaloshinskii-Moriya-Anisotropie. Letztere wird durch die verdrehten Sauerstoff Oktaeder generiert [136]. Die Abbildung auf ein $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ Heisenberg-Modell erfolgt durch die Einführung der rotierten Pseudospins $\vec{\tilde{S}}$ mit einem Drehwinkel $\pm\phi$ um die c -Achse (siehe Abb. 4.1.1(a)), für den $\tan(2\phi) = D/J$ gilt [135]. Die Möglichkeit dieser Abbildung ist überraschend, da bei großer Spin-Bahn-Kopplung eine richtungsabhängige magnetische Kopplung erwartet wird und damit kein isotropes Heisenberg-Modell vorliegen dürfte. Schließt man die Korrekturen durch die Hundsche Kopplung wieder ein, wird \mathcal{H} anisotrop.

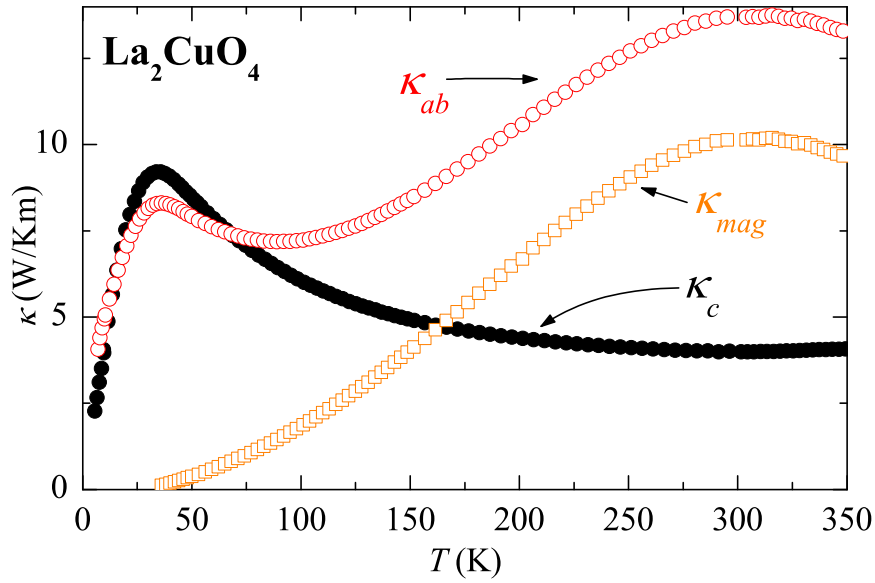


Abbildung 4.1.4.: Wärmeleitfähigkeit des $S = 1/2$ Heisenberg-Antiferromagneten La_2CuO_4 in ab - (rote Punkte) und c -Richtung (schwarze Punkte) aus [40]. Aus $\kappa_{ab} - \kappa_c$ wurde die magnetische Wärmeleitfähigkeit κ_{mag} extrahiert (orange Quadrate).

Diese Anisotropie begünstigt energetisch, durch die kleine Anisotropielücke Δ innerhalb der Ebenen [126], die verkantete Pseudospin-Struktur [135].

In bisherigen Experimenten mithilfe der Wärmeleitfähigkeit, die als hervorragende Sonde für Spinanregungen betrachtet wird [137], wurden in niederdimensionalen $S = 1/2$ Systemen, wie Spinketten, -leitern und -ebenen, die Erzeugung und Streuung von magnetischen Anregungen extensiv untersucht [4, 40, 42–44, 116, 138]. Durch Messungen entlang und rechtwinklig zur niederdimensionalen Struktur konnte ein magnetischer Anteil der Wärmeleitfähigkeit extrahiert werden, da dieser nur entlang der Struktur zum Wärmetransport beiträgt. Das oft untersuchte Kuprat La_2CuO_4 hat sich als modellhaftes System eines zweidimensionalen Heisenberg-Antiferromagneten auf einem Quadratgitter mit dem Spin $S = 1/2$ erwiesen. In diesem Material ist der Wärmetransport innerhalb der CuO_2 -Ebenen von Magnonen dominiert (siehe Abb. 4.1.4). Sr_2IrO_4 hat nahezu die gleiche Kristallstruktur wie La_2CuO_4 . Zusammen mit den Ergebnissen der magnetischen Wärmeleitfähigkeit liegt es nahe, dass eine ebensolche Untersuchung des Wärmetransportes an Sr_2IrO_4 vielversprechend ist. Allerdings hat Sr_2IrO_4 die erwähnten $J_{\text{eff}} = 1/2$ Momente im Gegensatz zu den reinen Spin $S = 1/2$ Momenten. Naiv würde man erwarten, dass durch die proportional zur Ordnungszahl Z^4 sehr starke Spin-Bahn-Kopplung, das Gitter viel stärker als in La_2CuO_4 an die Spins koppelt. Allerdings ist der Einfluss der äußeren Störung des Gitters auf die Pseudospins experimentell nicht geklärt, sodass sich die Frage stellt, ob durch die

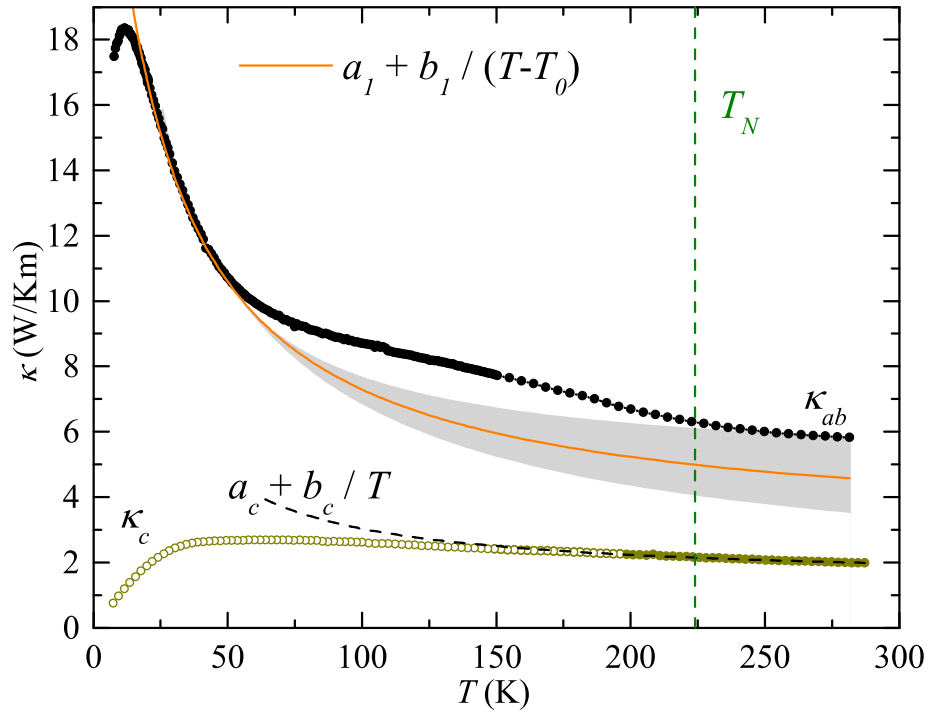


Abbildung 4.2.1.: Wärmeleitfähigkeit von Sr_2IrO_4 in ab - und c -Richtung (schwarze und dunkelgelbe Punkte). Die durchgezogene Linie markiert den rein phononischen Fit der Wärmeleitfähigkeit κ_{ab} . Der grau hinterlegte Bereich stellt die Grenzen der Parametervariation für den phononischen Fit in ab -Richtung dar. κ_{ab} hat eine klare Abweichung vom phononischen Verhalten im intermediären Temperaturbereich. Die gestrichelte Linie ist ein phänomenologischer Fit reiner Phononenwärmeleitung an κ_c .

stärkere Spin-Phonon-Streuung die freie Weglänge der Magnonen eingeschränkt sein und der potentielle Beitrag der magnetischen Wärmeleitfähigkeit unterdrückt wird.

4.2. Wärmeleitfähigkeitsmessung

Der verwendete Sr_2IrO_4 -Kristall hat die folgenden Abmessungen: $0,51 \times 0,87 \times 0,17 \text{ mm}^3$, wobei die kürzeste Seite, die kristallographische c -Richtung darstellt. Durch diese limitierte plattenförmige Größe der Probe ist es unmöglich, eine Vier-Punkt-Messung in c -Richtung vorzunehmen. Deswegen sind die Messdaten in c -Richtung mit einer Zwei-Punkt-Methode entstanden. Wie in Abb. 3.2.3 dargestellt, ist bei dieser Messmethode der Absolutwert mit einer großen Unsicherheit besetzt, da der Temperatursprung über die Klebestellen mitgemessen wird. Für solch kleine Proben wie im vorliegenden Fall mag die Unsicherheit noch etwas größer sein, allerdings ändert sich nichts am Temperaturverhalten von κ_c bei

hohen Temperaturen $T > 200$ K. Die Daten entlang der c -Richtung werden deshalb nur herangezogen, um nach Anomalien in der Temperaturabhängigkeit von κ in der Nähe von T_N zu suchen.

In Abb. 4.2.1 sind die Messungen der Wärmeleitfähigkeit von Sr_2IrO_4 entlang der ab -Ebene und der c -Richtung im Temperaturbereich von 300 K bis 5 K dargestellt. Mit den bekannten Werten des elektrischen Widerstandes (für Raumtemperatur ist der Widerstand in der ab -Ebene mit $1 \text{ } \Omega\text{cm}$ am kleinsten und steigt mit fallender Temperatur stark um mehr als vier Größenordnungen an [128, 129], vergleiche Abb. 4.1.3(b)) ergibt sich über das Wiedemann-Franz-Gesetz eine elektrische Wärmeleitfähigkeit, die maximal $\kappa_{\text{el}} \approx 7 \cdot 10^{-3} \text{ W/Km}$ beträgt. Dieser Wert liegt drei Größenordnungen unter dem gemessenen κ und wird daher im Folgenden vernachlässigt.

Die Wärmeleitfähigkeit entlang der Ebenen κ_{ab} besitzt ein Tieftemperaturmaximum bei ≈ 12 K und sinkt anschließend stark ab, bis die Kurve bei ungefähr 75 K leicht abflacht. Für höhere Temperaturen wird eine breite Stufe um T_N gemessen und die Kurve zeigt eine Sättigung bei nahezu Raumtemperatur. Dieses Temperaturverhalten ist nicht kompatibel mit kanonischer phononischer Wärmeleitung. Wie in Kap. 2.1.2 eingeführt, lässt sich die Wärmeleitung eines Festkörpers im einfachen kinetischen Modell (2.1.40) beschreiben als:

$$\kappa \sim c_V v l. \quad (4.2.1)$$

κ verhält sich proportional zur spezifischen Wärmekapazität c_V , zur Geschwindigkeit v und zur freien Weglänge l . Für den Fall, dass Phononen die Transportteilchen sind, gilt für hohe Temperaturen, an denen c_v sich seinem konstanten Dulong-Petit-Grenzwert nähert, die Gleichung (2.1.47): $\kappa \sim 1/T$.

Das Abflachen der Kurve bei ≈ 75 K und die breite Stufe um T_N sind klar inkonsistent mit dieser erwarteten $1/T$ Temperaturabhängigkeit. Zur Erklärung dieses unerwarteten Verhaltens sind zwei völlig verschiedene Szenarien denkbar. Erstens ist es möglich, dass eine stärkere Streuung der Phononen durch kritische magnetische Fluktuationen nahe T_N auftritt. Tatsächlich wird solch ein Abfall öfter in antiferromagnetischen Materialien beobachtet, zum Beispiel in MnO [139] oder in CoF_2 [140]. Jedoch ist es unwahrscheinlich, dass solche Fluktuationen κ_{phon} bei 75 K beeinflussen, mehr als 130 K unterhalb T_N . Außerdem beeinflussen die magnetische Fluktuationen die Wärmeleitfähigkeit typischerweise isotrop, auch in Schichtsystemen [141]. Deswegen lohnt sich ein detaillierter Blick auf die Wärmeleitfähigkeit parallel zur c -Achse im Temperaturbereich um T_N . Für Temperaturen höher als 200 K ist die κ_c -Kurve völlig frei von jeglichen Anomalien und kann komplett durch das erwähnte $1/T$ Verhalten beschrieben werden, wie in Abb. 4.2.1 dargestellt. Von daher kann ein phononischer Ursprung der Anomalien in κ_{ab} ausgeschlossen werden. Ein

Tabelle 4.3.1.: Parameter des phänomenologischen Hochtemperaturfits des phononischen Beitrages zur Wärmeleitfähigkeit in Sr_2IrO_4 .

	a (W/Km)	b (W/m)	T_0 (K)
$\kappa_{\text{phon}_{ab}}$	2,8	530	-18
obere Grenze $\kappa_{\text{phon}_{ab}}$	4,81	284,4	0
untere Grenze $\kappa_{\text{phon}_{ab}}$	1,2	700	-25
κ_{phon_c}	2,8	530	-18

zweites mögliches Szenario erklärt dieses Verhalten mit Hilfe der zweidimensionalen magnetischen Wärmeleitfähigkeit in den IrO_2 -Ebenen, die zu κ_{phon} addiert wird. In der Tat lässt sich, wie in der Einleitung erwähnt, ein solcher magnetischer Wärmetransport häufig in niederdimensionalen $S = 1/2$ Quantenmagneten nachweisen. Daraus schlussfolgernd muss Sr_2IrO_4 einen magnetischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit in κ_{ab} haben, trotz der starken Kopplung der magnetischen Anregungen an das Gitter.

4.3. Diskussion

Im Folgenden soll die festgestellte magnetische Wärmeleitung in Sr_2IrO_4 einer quantitativen Analyse unterzogen werden, indem die magnetische freie Weglänge extrahiert und diskutiert wird.

Der phononische phänomenologische Hochtemperaturfit:

$$\kappa_{ab} = a + b \frac{1}{T - T_0} \quad (4.3.1)$$

mit den Werten für a , b , T_0 aus Tabelle 4.3.1 wird von den gemessenen κ -Werten abgezogen und man erhält das resultierende κ_{mag} , dargestellt in Abb. 4.3.1. Die magnetische Wärmeleitfähigkeit steigt mit zunehmender Temperatur bis ≈ 150 K bis maximal $\approx 1,8$ W/Km an und fällt bei höheren Temperaturen wieder ab. Berücksichtigt man das grobe Verhalten der Wärmeleitfähigkeit aus Gleichung (2.1.40), dann muss der Anstieg bei tiefen Temperaturen von der thermischen Besetzung magnetischer Anregungen (Magnonen) stammen. Das Maximum bei 150 K und das Absinken von κ_{mag} bei hohen Temperaturen kann nicht in Übereinstimmung mit dem Maximum der spezifischen Wärmekapazität zweidimensionaler Spinanregungen gebracht werden. Dieses wird bei $0,6 \cdot J/k_B \approx 420$ K [142] erwartet (J ist die Wechselwirkungskonstante in einem zweidimensionalen $S = 1/2$ Heisenberg-Modell) und liegt damit bei weitaus höheren Temperaturen als im vorliegenden Fall betrachtet. Stattdessen muss das Absinken auf eine Temperaturabhängigkeit der freien Weglänge oder der Magnonengeschwindigkeit zurückgeführt werden.

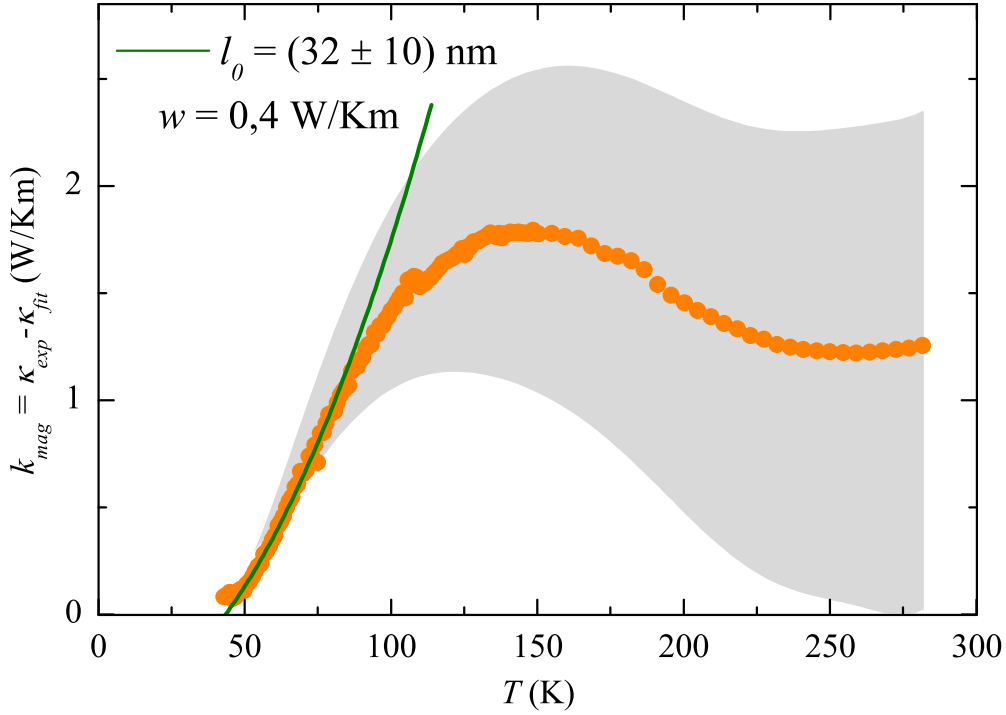


Abbildung 4.3.1.: Der errechnete Beitrag der magnetischen Anregungen zur Wärmeleitfähigkeit κ_{mag} . Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet die Fehlergrenzen des $1/T$ Fits der experimentellen Daten. Die grüne Linie beschreibt das Tieftemperaturverhalten der magnetischen Wärmeleitfähigkeit.

Für eine tiefergehende Analyse von κ_{mag} wird, ausgehend vom kinetischen Modell (2.1.40), indem man der möglichen Impulsabhängigkeit Rechnung trägt, die Wärmeleitfähigkeit κ in zwei Dimensionen als [40]:

$$\kappa = \frac{1}{2} \frac{1}{(2\pi^2)} \int_{\text{1.BZ}} v_k l_k E_k \frac{d}{dT} n_k dk \quad (4.3.2)$$

beschrieben. Das Integral wird über die Brillouin-Zone ausgeführt und die spezifische Wärmekapazität ersetzt durch $c_k = E_k \frac{d}{dT} n_k$. Da in Sr_2IrO_4 die Dispersion der Magnonen eine steil ansteigende Funktion mit Bandmaxima bei Energien $> 100 \text{ meV} = k_B \cdot 1160 \text{ K}$ darstellt (vergleiche Abb. 4.3.2), gilt, dass nur Moden mit sehr kleinen Impulsen zum Wärmetransport ($T < 300 \text{ K}$) beitragen. Deswegen kann man die Impulsabhängigkeit der freien Weglänge vernachlässigen und setzt $l_{\text{mag}} \equiv l_k$. Die Anzahl der magnetischen Anregungen, es handelt sich hierbei um Bosonen, wird durch die Bose-Einstein-Statistik festgelegt:

$$n_k = \frac{1}{e^{E_k/k_B T} - 1}. \quad (4.3.3)$$

Die Energie der Teilchen wird durch die Magnon-Dispersionrelation und eine mögliche Anisotropielücke Δ für den Singulett-Zustand angenähert als [40]:

$$E_k = \sqrt{\Delta^2 + (\hbar v_m k)^2}. \quad (4.3.4)$$

Für die magnetische Wärmeleitfähigkeit von 4 Ebenen pro Einheitszelle ergibt sich folgender Ausdruck pro Magnonenmode i [40]:

$$\kappa_{\text{mag}}^i = l_{\text{mag}} \frac{2v_m k_B}{2a^2 c} \left(\frac{T}{\theta_M} \right)^2 \sum_i \int_{x_0}^{\theta_M/T} x^2 \sqrt{x^2 - x_0^2} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4.3.5)$$

mit dem Parameter $x_0 = \Delta/k_B T$, der Spinwellengeschwindigkeit v_m , der Debye-Temperatur für Magnonen $\theta_M = \hbar v_m \sqrt{\pi}/k_B a$, dem Ir-Ir-Abstand $a = 3,9 \text{ \AA}$ und der Länge der Einheitszelle rechtwinklig zu den Ebenen $c = 25,8 \text{ \AA}$ [143]. Da es sich bei Sr_2IrO_4 um magnetische Anregungen in zweidimensionalen Schichten handelt, wird Gleichung (4.3.5) für zwei Magnonenmoden angewandt. Die Anisotropie-Lücke wurde mithilfe der Elektronenspinresonanzmethode zu $\Delta = 0,83 \text{ meV}$ bestimmt [126]. Der einzige jetzt noch zu ermittelnde Parameter ist die Spinwellengeschwindigkeit für kleine k -Vektoren, die sich aus dem Anstieg der Dispersion der Magnonen ergibt. Die Dispersion wurde mithilfe der resonanten inelastischen Röntgenstreuung innerhalb der Brillouinzone gemessen [132]. Durch Linearisieren der Steigung für kleine k -Vektoren ergibt sich $v_m = d\omega/dk = (0,625 \pm 0,04) \cdot 10^5 \text{ m/s}$. Diese Analyse ist in Abb. 4.3.2 dargestellt. Insgesamt folgt für Sr_2IrO_4 :

$$\kappa_{\text{mag}} = l_{\text{mag}} \frac{2k_B^3}{c\hbar^2 v_m \pi} T^2 \int_{x_0}^{\theta_M/T} x^2 \sqrt{x^2 - x_0^2} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} dx. \quad (4.3.6)$$

Diese Debye-Näherung ist nur gültig für Temperaturen weit unterhalb der charakteristischen Debye-Temperatur für Magnonen, für die in Sr_2IrO_4 gilt $\theta_M \approx 2170 \text{ K}$.

Benutzt wird Gleichung (4.3.6), um das Tieftemperaturverhalten von κ_{mag} mit der Annahme einer konstanten freien Weglänge l_{mag} für einen Temperaturbereich bis 75 K zu modellieren. Das entspricht dem physikalischen Bild von dominierender Magnon-Grenzflächenstreuung in diesem Temperaturbereich. Die Gleichung hängt dabei, vereinfacht dargestellt, von folgenden Größen ab:

$$\kappa_{\text{mag}} \sim \left[l_{\text{mag}} T^2 f\left(\frac{\Delta}{T}\right) - w \right]. \quad (4.3.7)$$

Der konstante Subtrahend w ist ein Versatz, der dem Fakt Rechnung trägt, dass das Phononenhintergrundsignal für tiefe Temperaturen unsicher ist [40]. Das Modell beschreibt

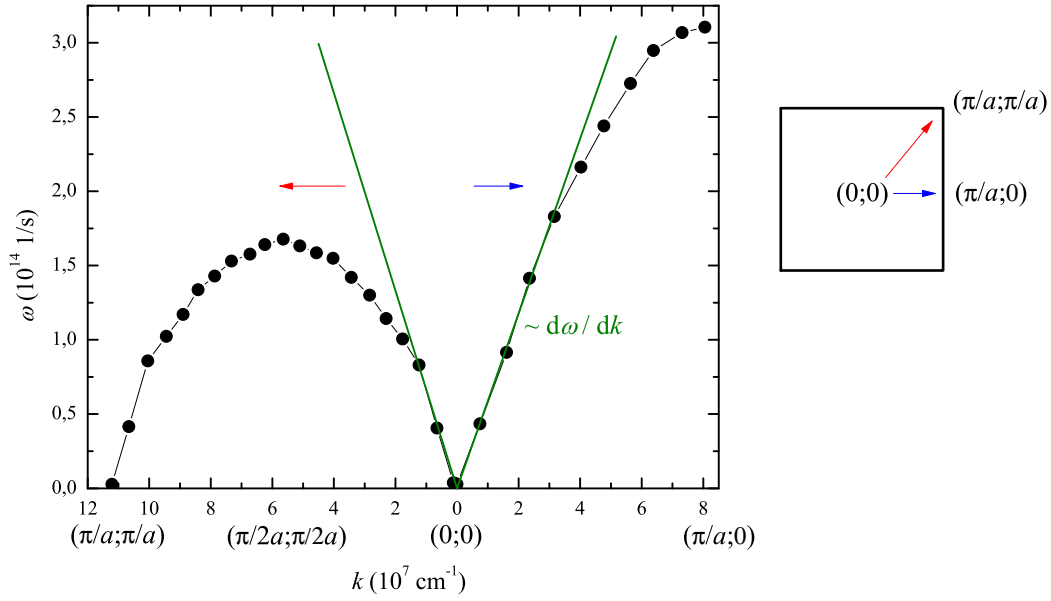


Abbildung 4.3.2.: Dispersion der Magnonen in Sr_2IrO_4 gemessen mit RIXS [132] für zwei Richtungen in der Brillouinzone, markiert mit rotem und blauem Pfeil, die jeweils die a' - und a -Richtung markieren. Für kleine Impulse lässt sich die Steigung linearisieren und ergibt für kleine k die Spinwellengeschwindigkeit $v_m = (0,625 \pm 0,04) \cdot 10^5$ m/s.

die Daten gut bis zu einer Temperatur von 75 K, der korrespondierende Fit ist in Abb. 4.3.1 dargestellt und es folgt eine magnetische freie Weglänge von $l_{\text{mag}} = (32 \pm 10)$ nm und ein Versatz von $w = 0,4$ W/Km. Der Wert von l_{mag} entspricht etwa der 82fachen Länge des charakteristischen Ir-Ir-Abstands in Sr_2IrO_4 .

Als nächster Schritt folgt die Analyse der Temperaturabhängigkeit der magnetischen freien Weglänge für Temperaturen $T > 75$ K. Hierbei ist zu beachten, dass die Debye-Näherung auf der linearen Abhängigkeit der Energie vom Wellenvektor k basiert. Dieser Zusammenhang wird für höhere Temperaturen nicht mehr erfüllt, sodass daraus Abweichungen vom kinetischen Modell resultieren. Eine Lösung für den $S = 1/2$ Fall bietet die direkte modellhafte Berechnung von c_{mag} [144, 145]. Mit dem simplen Zusammenhang $\kappa_{\text{mag}} = c_{\text{mag}} v_m l_{\text{mag}} / 2$ aus Gleichung (2.1.40) lässt sich mit bekanntem v_m und dem berechneten $c_{\text{mag}}(T/J)$ direkt die magnetische freie Weglänge berechnen, unter der Voraussetzung, dass J bekannt ist. Vergleicht man das kinetische Modell mit der magnetischen Wärmekapazität, ergeben sie nahezu die gleichen Werte für $T < 75$ K, dargestellt in Abb. 4.3.3. Für höhere Temperaturen zeigt sich eine Abweichung zwischen den beiden Modellen von mehr als Faktor 2 bei Raumtemperatur. Das heißt, die magnetische Wärmekapazität kann genutzt werden, um verlässlichere Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen freien Weglänge zu erhalten.

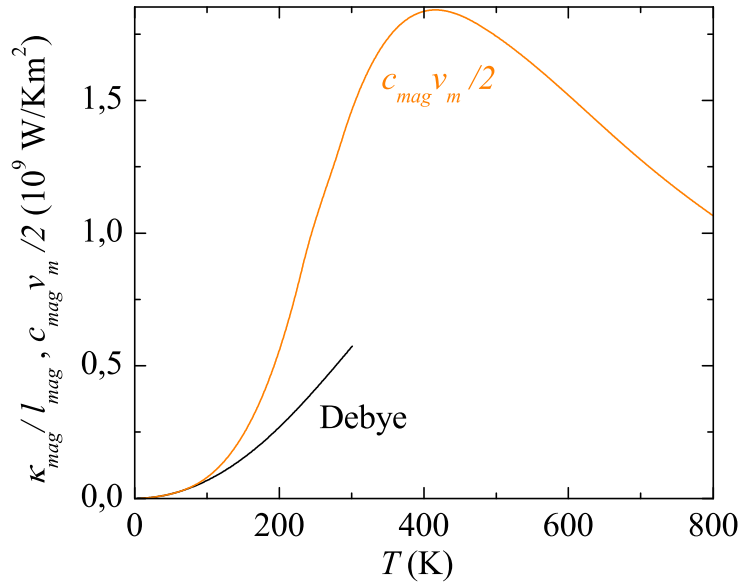


Abbildung 4.3.3.: Vergleich der Debye-Näherung (schwarze Linie) mit der magnetischen Wärmekapazität c_{mag} aus [144] (orange Linie). $c_{\text{mag}}v_m/2$ ergibt sich aus dem aus der Magnonendispersion ermittelten Spinwellengeschwindigkeit v_m und $J = 0,06$ eV.

Das Ergebnis für $l_{\text{mag}}(T)$ ist in Abb. 4.3.4 dargestellt. Für tiefe Temperaturen ist $l_{\text{mag}}(T)$ quasi konstant bis zu einer Temperatur von ≈ 75 K. Dieses Verhalten spiegelt die Tieftemperatur-Magnon-Grenzflächen-Streuung wieder, die auch in der vorhergehenden Analyse aufgedeckt wird. Für steigende Temperaturen sinkt $l_{\text{mag}}(T)$ stark ab, wobei die Änderung ungefähr eine Größenordnung nahe Raumtemperatur umfasst. An der höchsten gemessenen Temperatur scheint l_{mag} bei etwa 1,2 nm in die Sättigung zu gehen. Dieser Wert liegt eine Größenordnung über der des Ir-Ir-Abstands, der ein natürliches Minimum für die freie Weglänge darstellt.

Der starke Rückgang der freien Weglänge bei erhöhten Temperaturen signalisiert klar das Einsetzen temperaturaktivierter Streuprozesse. Unter der Annahme, dass die Tieftemperaturgrenzflächenstreuung und der temperaturaktivierte Streuprozess unabhängig voneinander sind, gilt Matthiessens Regel, nach der sich die freie Weglänge schreiben lässt als:

$$l_{\text{mag}}^{-1} = l_0^{-1} + \left(\frac{\exp(T^*/T)}{A_S T^\alpha} \right)^{-1}. \quad (4.3.8)$$

Der zweite Term ist ein empirischer Ansatz für temperaturaktivierte Streuung bei magnetischem Wärmetransport, der erfolgreich mit $\alpha = 1$ in eindimensionalen Systemen zur Beschreibung eingesetzt wurde [41, 138, 147, 148]. T^* stellt die charakteristische Energieskala des temperaturaktivierten Streuprozesses dar und A_S einen Proportionalitätsfaktor. Wie in Abb. 4.3.4 durch die gestrichelte Linie dargestellt, lässt sich die experimentelle ma-

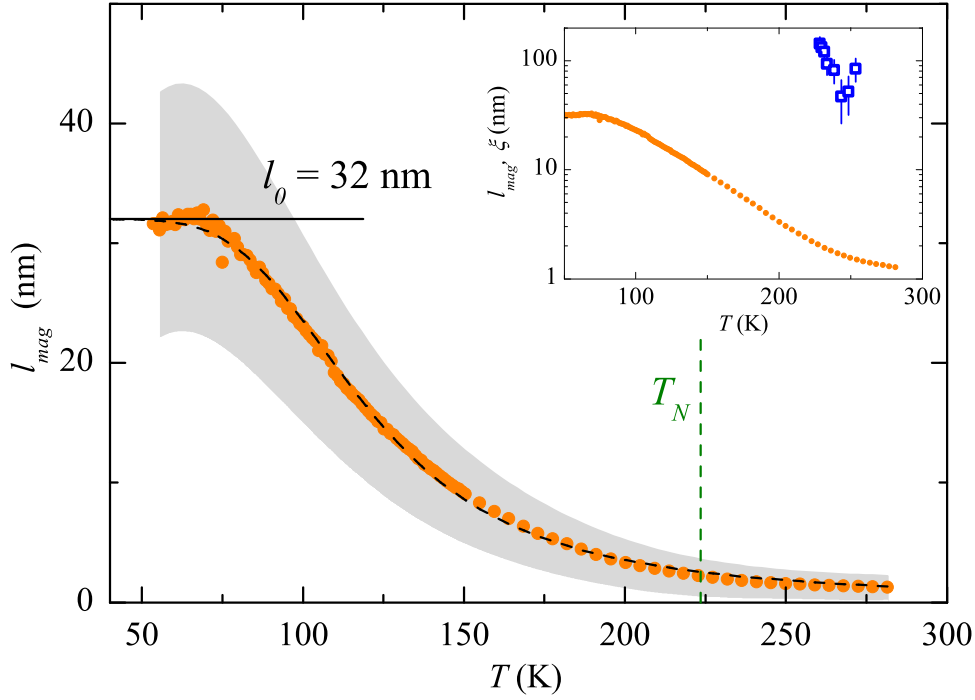


Abbildung 4.3.4.: Die errechnete freie Weglänge der magnetischen Anregungen in Abhängigkeit der Temperatur $l_{\text{mag}}(T)$. Die gestrichelte Linie ist ein empirisches Modell (4.3.8) der Streuung der magnetischen Anregungen, Matthiessens Regel folgend. Die Anpassung ergibt: $l_0 = (32) \text{ nm}$, $\alpha = 1$, $T^* = 482 \text{ K}$ und $A_S = 1,4 \cdot 10^7 \text{ W/Km}$. Der grau hinterlegte Bereich kennzeichnet die Unsicherheit durch den phononischen κ_{ab} -Fit. Im Inset ist die freie Weglänge in semilogarithmischer Darstellung zusammen mit der Spin-Spin-Korrelationslänge ξ (blaue Quadrate) gezeigt. ξ wurde mittels resonanter diffuser Röntgenstreuung gemessen [146].

gnetische freie Weglänge gut durch Formel (4.3.8) anpassen. Die gezeigte Funktion ergibt $T^* = 482 \text{ K}$. Dieser Wert entspricht etwa 10 THz und damit dem Energiebereich von hochenergetischen magnetischen Anregungen, wie auch hochenergetischen Phononen (in diesem Bereich liegt eine Phononmode, die den Ir-O-Ir Bindungswinkel beeinflusst [133, 149]). Für andere Werte des Exponenten in (4.3.8) von $\alpha = 0$ oder 2 ergibt sich für T^* der gleiche Größenordnungsbereich¹. Allerdings ist schon allein durch die Unsicherheit der Größe von κ_{mag} , dargestellt durch den grauen Bereich, für $\alpha = 1$ eine Unsicherheit von T^* von $\pm 200 \text{ K}$ gegeben, sodass nur die Größenordnung für den charakteristischen Streuprozess angegeben werden kann.

Der Vergleich von freier Weglänge und der Spin-Spin-Korrelationslänge ξ , die mit re-

¹Für $\alpha = 0$ folgt $A_S = 5,5 \cdot 10^9 \text{ W/Km}$ und $T^* = 620 \text{ K}$ und für $\alpha = 2$ folgt $A_S = 3 \cdot 10^4 \text{ W/Km}$ und $T^* = 320 \text{ K}$.

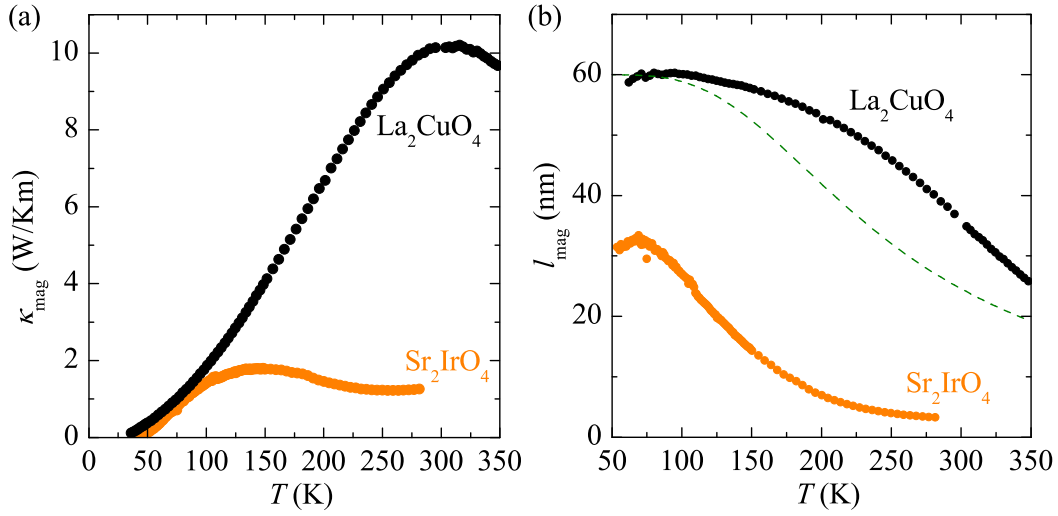


Abbildung 4.3.5.: Vergleich der magnetischen Wärmeleitfähigkeit von Sr_2IrO_4 und La_2CuO_4 aus [40]. (a) Die Wärmeleitfähigkeiten beider Materialien zusammen dargestellt. (b) Die resultierenden magnetischen freien Weglängen. Die grün gestrichelte Linie ist Gleichung (4.3.8) angewandt auf La_2CuO_4 mit dem charakteristischen T^* von Sr_2IrO_4 und einem angepassten l_0 und A_S .

sonanter diffuser Röntgenstreuung gemessen wurde [146], ist sehr aufschlussreich, da ξ ein vorstellbares oberes Limit für l_{mag} ist. Dargestellt ist ξ zusammen mit l_{mag} im Inset von Abb. 4.3.4. In der langreichweitig geordneten Phase unterhalb T_N ist die Spin-Spin-Korrelationslänge unendlich groß und daher nicht wichtig für den magnetischen Wärmetransport. Für höhere Temperaturen als T_N sinkt $\xi(T)$ stark ab bei steigender Temperatur, bleibt aber trotzdem weit mehr als eine Größenordnung größer als die freie Weglänge im betrachteten Temperaturbereich. Von daher spielt ξ wenn überhaupt nur eine untergeordnete Rolle in der Limitierung der freien Weglänge oberhalb von T_N . Dieses Wissen impliziert, dass die scheinbare Anomalie in κ_{ab} von Sr_2IrO_4 bei T_N nicht mit dem Einsetzen der magnetischen Ordnung korreliert, sondern eher mit der wachsenden temperaturaktivierten Magnonenstreuung zusammenhängt. Die Übergangstemperatur T_N liegt nur zufällig in einem Temperaturbereich, in dem der benannte Streumechanismus die magnetische freie Weglänge l_{mag} dominiert. Für höhere Temperaturen, als sie in den Experimenten hier erreichbar sind, wird ξ immer kleiner. Dadurch wäre eine Limitierung der magnetischen freien Weglänge durch ξ erst bei höheren Temperaturen vorstellbar.

Zur weiteren Analyse des Streumechanismus bietet sich sinnvollerweise der Vergleich von Sr_2IrO_4 und La_2CuO_4 an. Beide Materialien haben, wie eingangs erwähnt, nahezu die gleiche Struktur. Sie unterscheiden sich hauptsächlich in der Größe der Kopplungsstärke der Spins J . La_2CuO_4 hat ein um den Faktor $\approx 2,2$ größeres $J = 0,13 \text{ eV}$. Im direkten Ver-

gleich von κ_{mag} und l_{mag} in Abb. 4.3.5 ist dargestellt, dass Sr_2IrO_4 bei tiefen Temperaturen eine um Faktor 2 reduzierte freie magnetische Weglänge hat und damit auch die messbare magnetische Wärmeleitfähigkeit deutlich reduziert ist. Für höhere Temperaturen sinkt in beiden Materialien l_{mag} mit steigender Temperatur durch einen temperaturaktivierten Streuprozess. Während in Sr_2IrO_4 die charakteristische Temperatur dieses Streuprozesses bei etwa $T^* \approx 480$ K liegt, ergibt sich für hochreines La_2CuO_4 ein $T^* \approx 850$ K im gleichen Temperaturbereich [29]. Das heißt, in Sr_2IrO_4 ist ein qualitativ anderer Streukanal aktiv als in La_2CuO_4 . Dies zeigt sich gleichermaßen an den simulierten l_{mag} -Daten in Abb. 4.3.5(b), berechnet aus Gleichung (4.3.8) mit dem l_0 von La_2CuO_4 , dem T^* von Sr_2IrO_4 und einem angepassten A_S . Daraus kann geschlussfolgert werden, dass der Streuprozess in Sr_2IrO_4 die magnetische freie Weglänge stärker unterdrückt. Von weiterführenden Analysen dieses Streuprozesses wird an dieser Stelle abgesehen, da die Unsicherheit in T^* detaillierte Schlussfolgerungen als fragwürdig erscheinen lassen würde. Um diese Unsicherheit hinsichtlich der Bestimmung von κ_{mag} zu reduzieren, wären Messungen an größeren Sr_2IrO_4 -Kristallen nötig, die aber nicht zur Verfügung standen. Ebenfalls ist es denkbar, dass ähnlich wie in La_2CuO_4 [29] die jahrelange Erforschung des Kristallwachstums die Bedingungen für die Herstellung von Sr_2IrO_4 weiter verbessern würden, sodass die magnetische freie Weglänge l_0 erhöht werden könnte. In diesem Fall wären die Beiträge der Phononen und Magnonen zum Wärmetransport qualitativ einfacher zu trennen.

4.4. Zusammenfassung

Die Wärmeleitfähigkeits-Daten von Sr_2IrO_4 in ab - und c -Richtung liefern das erste Beispiel für niedrigdimensionalen Pseudospin-Wärmetransport in einer Iridiumverbindung. Für tiefe Temperaturen ist die magnetische Wärmeleitfähigkeit κ_{mag} von zweidimensionaler Grenzflächenstreuung dominiert, die einen starken Anstieg von $\kappa_{\text{mag}}(T)$ für Temperaturen bis etwa 150 K verursachen. Im Bereich dieser Temperatur wird die Hochenergiestreuung der bestimmende Faktor. Daraus resultiert eine Verringerung der magnetischen freien Weglänge um ungefähr eine Größenordnung und damit eine Verkleinerung von κ_{mag} . Zusätzlich wird mit den Messdaten gezeigt, dass die Wärmeleitung ein wertvolles Werkzeug zur Messung der Erzeugung und Streuung von Pseudospin-Anregungen in Iridiumsystemen ist. Die hier dargestellte Methode ist ein vielversprechender Ansatz, um exotische elementare Anregungen in frustrierten Magneten wie den Wabenstruktur- oder Hyperkagome- $J_{\text{eff}} = 1/2$ Gittern zu untersuchen.

5. NaFeAs

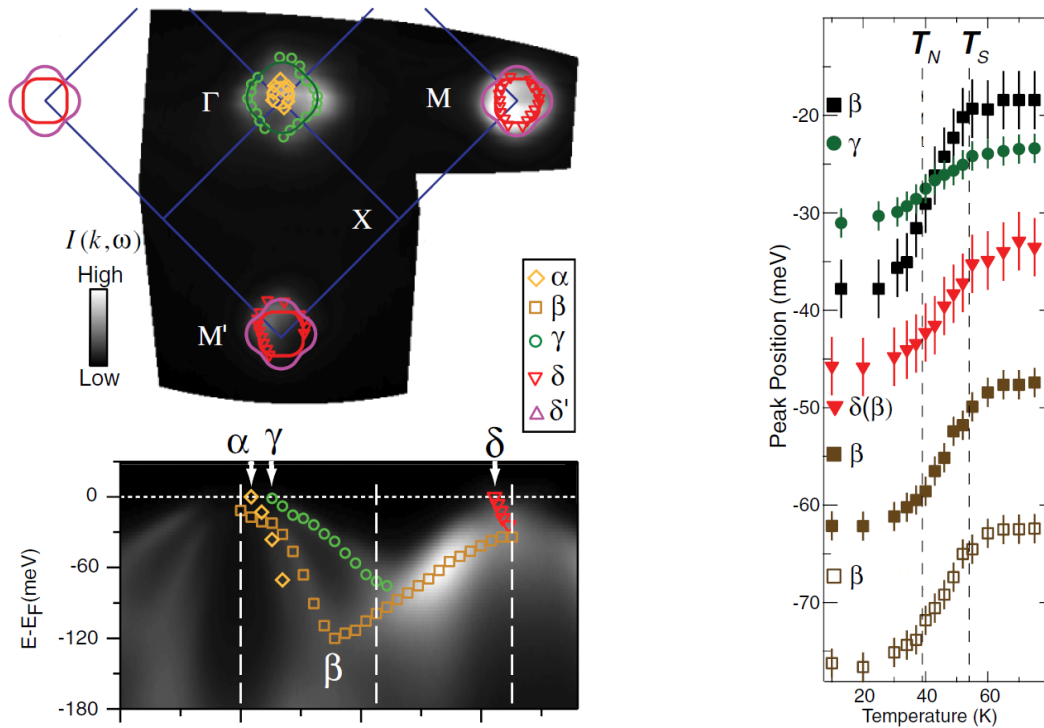
5.1. Einleitung

In den eisenbasierten Pniktid-Supraleitern erscheint die supraleitende Phase im Allgemeinen, wie in den Grundlagen erklärt, erst durch eine ausreichend große Unterdrückung der strukturellen und magnetischen Phase als Ergebnis von Druck [150, 151] oder chemischer Substitution [77, 84, 115, 152, 153]. Bemerkenswerterweise konnte man für das meist-studierte Material $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ mit T als einem Übergangsmetall zeigen, dass sich die Anzahl der *d*-Elektronen des Substituenten entscheidend auf das Verhalten der elektronischen Phasen unter Dotierung auswirkt. Genauer gesagt ergeben sich für die jeweils paarweise in der selben Gruppe im Periodensystem der Elemente angeordneten $\text{T} = \text{Co}$ und $\text{T} = \text{Rh}$ und für $\text{T} = \text{Ni}$ und $\text{T} = \text{Pd}$ im Wesentlichen identische Phasendiagramme [115, 154].

Die charakteristischen Eigenschaften von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ sind, verglichen mit den vorgenannten 122-Supraleitern, in vielen Aspekten gleich. Allerdings gibt es einige wesentliche Unterschiede. NaFeAs bildet eine orthorhombisch verzerrte Spindichtewelle mit einem Strukturübergang bei 50 K und einem magnetischen Übergang bei 40 K aus [89, 91, 155, 156]. Das ist eine ≈ 100 K tiefere Phasenübergangstemperatur als sie in den 1111- und 122-Pendants beobachtet wurde [9, 79, 152, 157]. Zusätzlich bildet sich eine supraleitende Phase bei ≈ 10 K aus, die mit der Spindichtewelle koexistiert, allerdings hat die Supraleitung hierbei nur einen sehr geringen Volumenanteil [89, 91, 155, 158, 159]. Wie in den 1111- und den 122-Familien [115, 160, 161] kann chemische Substitution die Spindichtewelle und die Strukturverzerrung unterdrücken und zu 100% Volumen-Supraleitung führen. Für $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ wurde als Funktion des Co-Gehaltes, welches Fe substituiert, ein sehr detailliertes elektronisches Phasendiagramm erstellt [89–91]. Verglichen mit $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ ist die maximale kritische Temperatur T_c mit 20 K allerdings viel geringer.

Der Einfluss anderer Substituenten als Co ist nicht ausreichend untersucht. Exemplarische Untersuchungen an Ni- und Pd-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ zeigen eine vollständige Volumensupraleitung [89, 162]. Darüber hinaus existiert eine Arbeit, die Supraleitung für die Dotierlevel zwischen 0,5% und $\approx 3,3\%$ für Cu an den Fe-Plätzen untersucht [163].

ARPES Messungen an undotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ haben gezeigt, dass die Bandstruktur im



(a) Oben: Integrierte Intensität (-5 meV bis 5 meV um die Fermifläche) vom photoelektrischen Effekt. Die Symbole markieren Positionen, an denen Bänder die Fermifläche kreuzen. Unten: Energieabhängige photoelektrische Intensität entlang der $\Gamma - M$ -Linie. Messung bei 60 K, das heißt oberhalb von T_S .

(b) Temperaturabhängige Maxima der Energieverteilungsfunktionen (EDC) für bestimmte k -Impulse. Schwarze Vierecke: das β -bezeichnete Band am Γ -Punkt. Rote Dreiecke: das δ -Band am M -Punkt. Die anderen Punkte liegen bei verschiedenen k auf der Verbindungsline $\Gamma - M$.

Abbildung 5.1.1.: Temperaturabhängige ARPES-Messungen an NaFeAs aus [164].

tetragonalen Fall aus drei lochartigen Bändern nahe Γ und zwei elektronenartigen Bändern nahe X besteht, wobei eines der lochartigen Bänder das Fermi-niveau nicht schneidet, sodass die Fermifläche aus zwei elektronenartigen und zwei lochartigen Bändern besteht [110, 164], dargestellt in Abb. 5.1.1(a). Die Messungen passen mit einem Renormalisierungsfaktor von 4 und impulsabhängigen Verschiebungen zu LDA-Berechnungen der Bandstruktur in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [165]. Nach Berechnungen mit der Tight-binding-Methode tragen nur die d_{xy} -, d_{xz} - und d_{yz} -Orbitale signifikant zu den Bändern nahe E_F bei [166, 167]. Temperaturabhängige Messungen rund um die Phasenübergangstemperaturen zeigen, dass sich die Änderungen in der Bandstruktur und auch die Bandrückfaltung für die Energielückenöffnung der Spindichtewelle an der Fermienergie hauptsächlich im Bereich zwischen T_S und T_N abspielen [164] (vergleiche Abb. 5.1.1(b)). Die Bandstrukturänderung bei T_S verbessert die Nesting-Bedingungen der Fermifläche und ist deswegen direkt mit der langreichweitigen Spindichtewelle verknüpft [110].

$\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ kristallisiert in der anti-PbFCl-Struktur (Raumgruppe $P4/nmm$) [77, 155,

168]. Durch das sehr kleine Na besitzt $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ eine chemisch festere Struktur als zum Beispiel die 122-Verbindungen und lässt dadurch weniger Raum für verschiedene Substituenten im Kation-, wie auch im Anion-Untergitter zu. Man könnte vermuten, dass Substitution mit 4d-Übergangsmetallen erhebliche Strukturänderungen durch größere ionische Radien der Dotieratome hervorruft. Solche Änderungen könnten die Fe-As-Bindungslänge beeinflussen und eine Verzerrung der FeAs_4 -Tetraeder hervorrufen, die zu einer signifikanten Veränderung der elektronischen Struktur durch einen geänderten Orbitalüberlapp der metallischen d -Orbitale mit den Arsen p -Orbitalen führen würden. Aus diesem Grund ist es wichtig, die Substitution von Fe mit 4d-Elementen in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ zu erforschen und die resultierenden physikalischen Eigenschaften mit 3d-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ zu vergleichen.

Im Folgenden werden die physikalischen Eigenschaften von $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ charakterisiert. Insbesondere werden die Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des elektrischen Widerstands, des Hall-Effektes und für ausgewählte Kristalle der spezifischen Wärmekapazität analysiert. Zusätzlich werden vier weitere Proben mit den Substituenten ($T=\text{Pd, Ni, Cr, Mn}$) mit dem jeweiligen nominellen Gehalt von 5% hinsichtlich des Einflusses von formeller Lochdotierung im Vergleich mit formeller Elektrondotierung überprüft.

5.2. Kristallherstellung und Zusammensetzung

Die untersuchten Einkristalle von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ wurden in der Kristallsynthesegruppe des IFW Dresden von Robert Beck und Maria Roslova unter der Leitung von Sabine Wurmehl hergestellt. Die Herstellung fand unter einer Argon-Schutzgas-Atmosphäre (Sauerstoff und Wassergehalt der Atmosphäre lag unter 1 ppm) statt. Für die Herstellung wurden das Vorprodukt NaAs zusammen mit metallischem Fe und Rh im Verhältnis $\text{NaAs}:(\text{Fe}+\text{Rh})=2,3:1$ in einem Aluminium Schmelztiegel innerhalb eines verschweißten Niob-Containers gemischt. Der Niob-Container wurde in einer evakuierten Quarzampulle verschlossen. Während eines langsamen Aufwärm- und Abkühlprozesses wächst der Einkristall. Aus dem erstarrten Ingot können dünne Platten von Einkristallen von etwa $1 \times 1 \times 0,1 \text{ mm}^3$ Größe gebrochen werden. Die Einkristalle haben eine geschichtete Struktur und spalten sehr einfach in der ab -Ebene. Sie verhalten sich wie Na sehr reaktiv auf ihre Umgebung und müssen ständig unter Schutzgasatmosphäre gelagert und manipuliert werden [169].

Die Mikrostruktur und Zusammensetzung der Kristalle lässt sich mit einem Rasterelektronenmikroskop (SEM, XL30 Philipps, IN400), ausgestattet mit einer Analyseeinheit für energieaufgelöste Röntgenstrahlung (EDX), bestimmen. Die Zusammensetzung der Kristalle wird an mehreren Stellen gemessen und gemittelt. Da für leichte Elemen-

Tabelle 5.2.1.: Übersicht über die hergestellten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{As}$ -Kristalle, ihrer Zusammensetzung und der gemessenen Phasenübergangstemperaturen.

$\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x\text{As}$	x	Phasenübergangstemperaturen		
		T_S (K)	T_N (K)	T_C (K)
$\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$	0	53,5	41,7	10,0
Rh	0,01	46,5	31,9	13,5
	0,013	38,6	25,5	14,9
	0,018			21,9
	0,019			22,0
	0,028			19,4
	0,041			17,8
	0,043			18,1
Pd	0,061			6,5
Ni	0,062			12,5
Mn	0,06			
Cr	0,03			

te die Wahrscheinlichkeit der Aussendung von charakteristischer Röntgenstrahlung und damit die Nachweismöglichkeit kontinuierlich abnimmt, ist der Fehler des spezifischen Na-Gehaltes mit dieser Methode sehr groß. Daher ist es verlässlicher, unter der Annahme einer vollen Besetzung der Fe-Plätze im Gitter, die Zusammensetzung der Proben auf $\Sigma(\text{Fe} + \text{Rh}) = 1$ zu normieren und den Na-Gehalt als $1 - \delta$ anzugeben, wobei dieser in den EDX-Messungen bei $(1 - \delta) = 0,90 \pm 0,05$ lag. Daraus ergibt sich die in Tab. 5.2.1 dargestellte Zusammensetzung der Proben. In $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ stellt der Kristall mit $x = 0,043$ die höchste verfügbare Konzentration an Dotierung dar, weil sich Rh sehr schlecht in der NaAs-Schmelze löst.

Im folgenden Abschnitt wird zunächst das Rh-dotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ näher untersucht. Die Messungen an $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ mit exemplarischen Dotierungen anderer Elemente werden im Abschnitt 5.4 beschrieben.

5.3. Rh-dotiertes NaFeAs

5.3.1. Messungen

Magnetisierung

Die magnetischen Suszeptibilitätsmessungen wurden mithilfe eines Quantum Design Magnetic Properties Measurement System (MPMS 5T) oder einem Vibrating Sample Magnetometer (SQUID-VSM 7T) mit einem Magnetfeld ($H = 20$ mT) parallel zur ab -Ebene

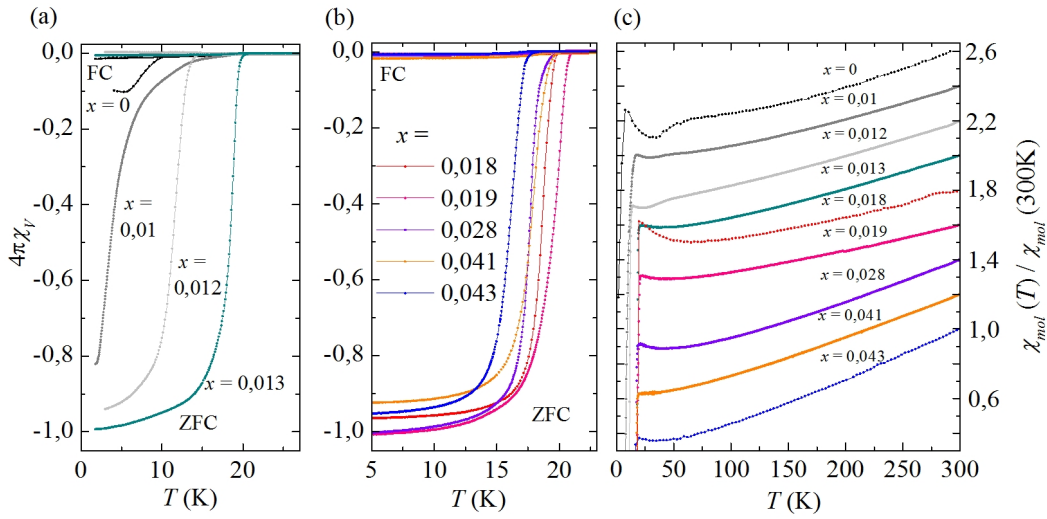


Abbildung 5.3.1.: Magnetische Suszeptibilität von Na_{1-δ}Fe_{1-x}Rh_xAs. Unterdotierte (a) und optimal und überdotierte (b) Suszeptibilitätskurven unter Feld- (FC, 20 mT) und Nullfeld-Abkühl-Bedingungen (ZFC). T_c und der Volumanteil der Supraleitung steigen mit der Rh-Konzentration. (c) Normierte und verschobene Suszeptibilität in der normalleitenden Phase im angelegten Feld von 1 T. Messung durchgeführt von Robert Beck und Maria Roslova.

der Kristalle unter Nullfeld- und Feld-Abkühl-Bedingungen durchgeführt. Die Messung der Magnetisierung erfolgte nach Abkühlung im Nullfeld mit einem parallel zur *ab*-Ebene angelegten Magnetfeld von $H = 1$ T. Die Messergebnisse sind in Abb. 5.3.1 dargestellt. T_c wurde bestimmt als die Temperatur, an der die FC- und ZFC-Kurven voneinander abweichen.

Wie bereits veröffentlicht [89–91], zeigt das undotierte Na_{1-δ}FeAs nur eine kleine diamagnetische Antwort, die auf $\approx 10\%$ supraleitendes Volumen schließen lässt. Außerdem fehlt in der spezifischen Wärme eine Anomalie an T_c , was ein weiterer Hinweis auf nicht vorhandene Volumensupraleitung ist. Dotiert man Na_{1-δ}FeAs mit Rh, dann zeigt sich genauso wie im Falle der Co-Dotierung [89–91], dass der supraleitende Abschirmanteil am Volumen stark steigt. Komplette Volumensupraleitung ist demnach für die Konzentration von $x = 0,013$ in Na_{1-δ}Fe_{1-x}Rh_xAs erreicht. Gleichzeitig steigt in der undotierten Verbindung die kritische Temperatur T_c der supraleitenden Phase von 10,0 K bis 20,2 K im optimal dotierten Na_{1-δ}Fe_{1-x}Rh_xAs mit $x = 0,019$. Für höhere Rh-Konzentrationen sinkt die kritische Temperatur bis zu 18,1 K für $x = 0,043$.

Die Messergebnisse der magnetischen Suszeptibilität in der normalleitenden Phase innerhalb der *ab*-Ebene im angelegten Feld von $H = 1$ T sind in Abb. 5.3.1(c) dargestellt. Für alle Proben ist bei tiefen Temperaturen das starke Sinken der Suszeptibilität, das mit dem supraleitenden Phasenübergang zusammenhängt, zu beobachten. In den $x = 0,01$ -;

0,012- und 0,013-Kurven sind Anomalien an den Phasenübergängen der Struktur messbar. Trotz der Unterdrückung der magnetischen Ordnung, besonders in den optimal und überdotierten Kristallen, haben alle im normalleitenden Zustand einen positiven Anstieg der magnetischen Suszeptibilität, der für Temperaturen $T > 150$ K nahezu linear wird. Diese unkonventionelle Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität bei hohen Temperaturen wurde früher schon in anderen Familien der FeAs-basierten Supraleiter gemessen, zum Beispiel in $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, $\text{Ca}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [170], SrFe_2As_2 [171], Na- und K-dotiertem BaFe_2As_2 [172, 173] und in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)_2\text{As}_2$ [174]. Das heißt, es handelt sich um ein generelles Phänomen in den FeAs-Supraleitern. Solch ein Ansteigen von χ um bis zu Faktor 2 mit steigender Temperatur bis 300 K, vor allem in den Rh-überdotierten Kristallen, ist nicht im Rahmen der Suszeptibilität lokalisierter oder itineranter Ladungsträger erklärbar.

In $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ verhält sich der Anstieg von χ in der paramagnetischen Hochtemperaturphase völlig unabhängig von der Konzentration x [170]. Dieses Verhalten zeigt sich nicht in $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$. Die unterdotierten Verbindungen bis $x = 0,013$ Rh-Konzentration haben einen anderen Anstieg als die optimal dotierten Kristalle. Auch wenn sich das Hochtemperaturverhalten von χ über alle x in etwa gleich, ist es doch dotierabhängig. Noch extremer ist die Dotierabhängigkeit von $d\chi/dT$ in K-dotiertem BaFe_2As_2 , in dem im überdotierten Bereich ein negativer Anstieg beobachtet wird [173]. Die Dotierunabhängigkeit des Anstiegs der magnetischen Suszeptibilität ist demzufolge nicht als generelles Phänomen in den FeAs-Supraleitern zu betrachten.

Trotzdem ist das lineare Ansteigen der Suszeptibilität mit steigender Temperatur noch ungeklärt und Gegenstand einiger theoretischer Arbeiten. Rechnungen für ein frustriertes Heisenberg-Modell mit Fluktuationen der lokalisierten SDW-Momenten [175] könnten das lineare $\chi(T)$ -Verhalten erklären, ebenso wie Berechnungen für ein 2D Fermi-Gas, das den itineranten Charakter in den FeAs-Supraleitern hervorstreicht und die lineare Temperaturabhängigkeit einem nicht-analytischen Term zuschreibt [176]. Im Gegensatz dazu stehen LDA+DMFT-Rechnungen für LaFeAsO und 122-Systeme [177–179], die die magnetische Suszeptibilität als eine Funktion der Temperatur mit einem Maximum beschreiben, dargestellt für BaFe_2As_2 in Abb. 5.3.2. Dieses Maximum entsteht durch einen Bereich großer Zustandsdichte unterhalb der Fermi-Energie. Eine divergierende Zustandsdichte, ausgedrückt durch einen Sattelpunkt in der Dispersion der Ladungsträger, genannt van-Hove-Singularität, könnte die Ursache für ein Maximum in der Zustandsdichte sein. Der Abstand einer solchen van-Hove-Singularität von der Fermienergie, bestimmt durch das chemische Potential und damit dem Grad der Dotierung, legt die Lage des Maximums auf der Temperaturachse fest. Das heißt, umso näher die van-Hove-Singularität an E_F liegt, bei umso tieferen Temperaturen wäre das Maximum in χ beobachtbar. Je nach Lage des Maximums und dem Temperaturmessbereich, könnte man dann entweder einen Anstieg von χ , ein

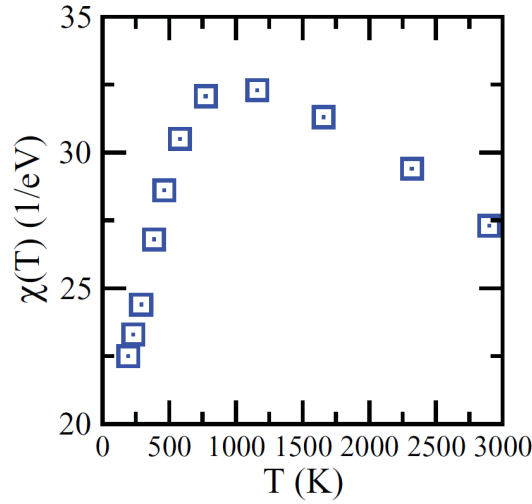


Abbildung 5.3.2.: Ergebnis einer LDA+DMFT-Rechnung für BaFe_2As_2 für die magnetische Suszeptibilität aus [178]. Das Maximum in χ bei etwa 1000 K entsteht durch einen Peak in der Zustandsdichte, der ungefähr 100 meV unterhalb E_F liegen müsste.

Maximum oder ein Sinken von χ mit steigender Temperatur beobachten.

Zusätzlich zeigen alle Kristalle ein Ansteigen von χ bei kleinen Temperaturen knapp oberhalb von T_c . Dieser paramagnetische Curie-Beitrag lässt sich auf Spins von Verunreinigungen oder kleine Mengen einer falschen Phase zurückführen. Da dieser Tieftemperaturanstieg unterschiedlich stark für verschiedene x -Konzentrationen ausfällt und keinem klaren Trend folgt, ist er wahrscheinlich nicht auf intrinsische Eigenschaften der Kristalle zurückzuführen.

In Abb. 5.3.3 sind die Messergebnisse der magnetischen Suszeptibilität der Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristalle dargestellt und werden zum Vergleich mit den Rh-dotierten Kristallen herangezogen. Aus den FC- und ZFC-Kurven lässt sich T_c bestimmen und mittels der Anomalie in χ_{mol} die Übergangstemperatur T_S in die orthorhombische Phase ermitteln. Ähnlich zu den Rh-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen steigt χ mit zunehmender Temperatur in der paramagnetischen Hochtemperaturphase an und hat knapp oberhalb von T_c einen Curie-Beitrag, der wiederum zu einem Anstieg bei sinkenden Temperaturen führt. Es zeigt sich qualitativ kein Unterschied zwischen den Co- und den Rh-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen in der magnetischen Suszeptibilität.

Spezifische Wärmekapazität

Die Messung der spezifischen Wärmekapazität c_p der Einkristalle erfolgten mit Hilfe eines Quantum Design 9 T Physical Properties Measurement System (PPMS). Die Proben wurden im angelegten Feld abgekühlt (FC) und während des Aufwärmprozesses wurde c_p

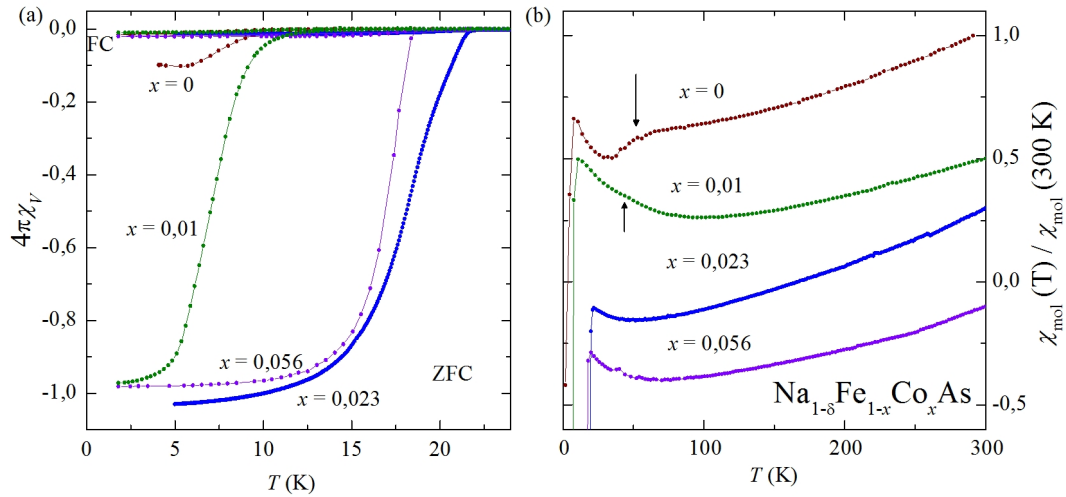


Abbildung 5.3.3.: Magnetische Suszeptibilität von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. (a) Suszeptibilitätskurven unter Feld- und Nullfeld-Abkühl-Bedingungen. (b) Normierte und verschobene Suszeptibilität in der normalleitenden Phase im angelegten Feld von 1 T. Die Pfeile markieren die Anomalie. Die Temperatur der Anomalie passt zum strukturellen Phasenübergang in den $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristallen. Messungen durchgeführt von R. Beck und M. Roslova.

mit der Relaxationszeitmethode ermittelt. Das heißt, die Wärmekapazität wird in einem nichtadiabatischen Prozess aus dem Zeitverhalten der Temperatur nach einem Heizimpuls auf das zu untersuchende Material berechnet [180]. Untersucht wurden der undotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristall und der mit $x = 0,019$ nahezu optimal Rh-dotierte Kristall (siehe Abb. 5.3.4). Die gemessenen Daten der undotierten Verbindung stimmen ziemlich gut mit früheren Veröffentlichungen überein [90, 158]. Zwei ausgeprägte Anomalien bei 51,7 K und bei 41,6 K markieren den strukturellen und den magnetischen Phasenübergang (vgl. Pfeile in Abb. 5.3.4(a)). Bestimmt wurden diese Phasenübergangstemperaturen durch die Minima in der Ableitung der spezifischen Wärmekapazität nach der Temperatur: dc_p/dT . Für tiefere Temperaturen ist keine Anomalie erkennbar, was sich mit dem sehr kleinen Volumen, welches supraleitend wird, erklären lässt und mit den Magnetisierungsmessungen der undotierten Verbindung übereinstimmt. Die Messung im Magnetfeld von 9 T ist gleich der Messung ohne Magnetfeld, ähnlich dem Fall in EuFe_2As_2 [181], in dem es keine sichtbaren Änderungen der scharfen Anomalien in der spezifischen Wärmekapazität in Feldern bis 14 T gibt.

Die Messung von c_p am optimal dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ zeigt eine klare Anomalie, genau an der Temperatur, die mit der Übergangstemperatur in die supraleitende Phase übereinstimmt. Auch das beweist, dass die Verbindung im Volumen mit einer kritischen Temperatur von $T_c = 19,4 \text{ K}$ supraleitend ist. Bei etwa 15 K^2 zeigt c_p/T einen kleinen zu-

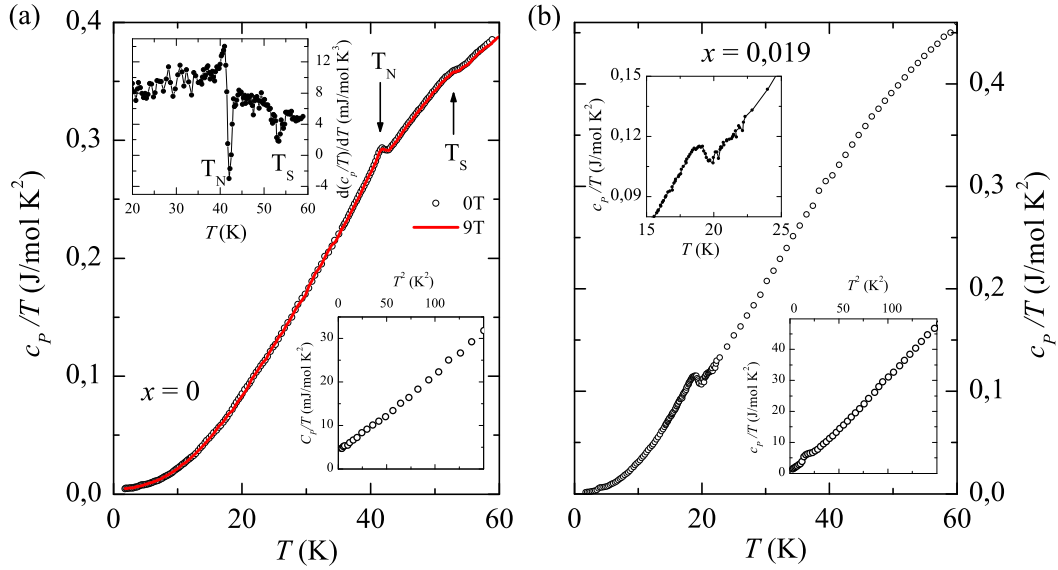


Abbildung 5.3.4.: Spezifische Wärmekapazität geteilt durch die Temperatur von (a) $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und (b) $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ mit $x = 0,019$. (a) Die spezifische Wärmekapazität im Nullfeld ist als schwarze Kreise und die Messung in 9 T als rote Linie dargestellt. Das obere Inset zeigt die Ableitung dc_p/dT , mit der die Phasenübergangstemperaturen bestimmt wurden, das untere Inset zeigt den tiefen Temperaturbereich über T^2 . (b) Messung im Nullfeld (schwarze Kreise), oberes Inset ist ein Zoom zur Anomalie an T_c und das untere Inset zeigt den Tieftemperaturbereich über T^2 . Messung durchgeführt von Mahmoud Abdel-Hafez.

sätzlichen Entropiebeitrag (siehe unteres Inset in Abb. 5.3.4(b)), der eventuell von kleinsten Verunreinigungen in der Probe stammen könnte. Allerdings ist die Anomalie zu klein für eine fundierte Analyse.

Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand in Abhängigkeit der Temperatur $\rho(T)$ aller $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle ist in Abb. 5.3.5(a) dargestellt. Bei Raumtemperatur (300 K) liegt der absolute spezifische Widerstand im Bereich 0,2 – 1,2 m Ω cm. Diese nicht normale, weite Streuung des Absolutwertes könnte mit dem systematischen Geometriefehler der Kontakte zusammenhängen. Wahrscheinlicher ist sie aber auf Bruchstellen zwischen den Schichten in den Kristallen und damit auf Unsicherheiten im effektiven geometrischen Faktor zurückzuführen, genauso wie in Messungen an Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [182]. Das Temperaturverhalten des Widerstandes bei hohen Temperaturen (50 K < T < 300 K) scheint sich für niedrige Dotierungen bis $x = 0,013$ kaum zu ändern. Co-dotiertes $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ weist ebenfalls dieses dotierungunabhängige Verhalten bei hohen Temperaturen auf [182].

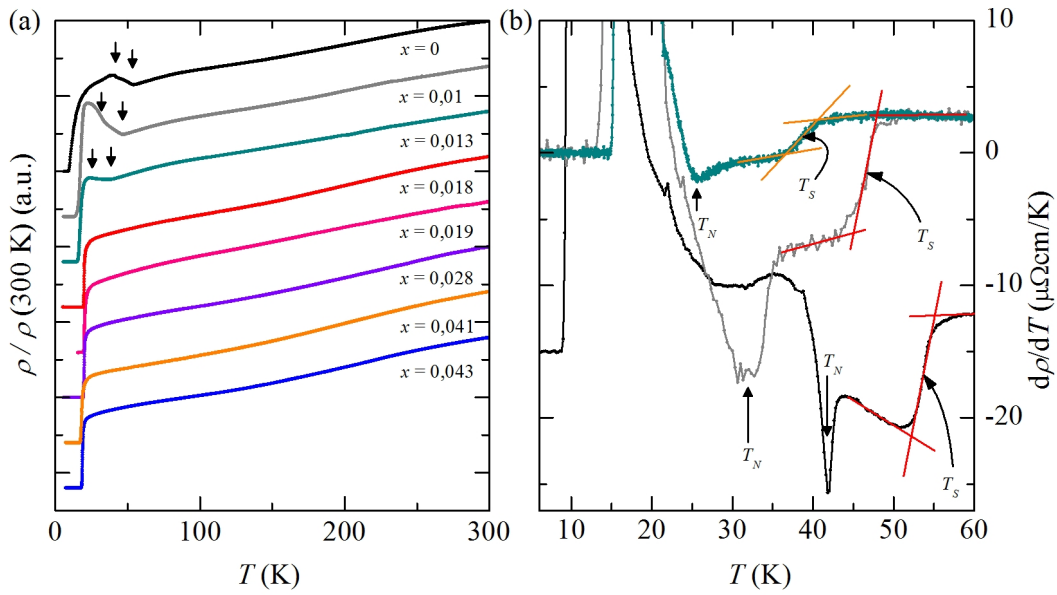


Abbildung 5.3.5.: Spezifischer Widerstand der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle. (a) Normierte und verschobene spezifische Widerstandskurven aller Rh-dotierter $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristalle. Die Übergangstemperaturen für den strukturellen und den magnetischen Phasenübergang sind mit Pfeilen markiert. (b) Ableitung des Widerstands nach der Temperatur für die unterdotierten Kristalle. Die erste Ableitung von ρ des undotierten Kristalls ist um $-15 \mu\Omega\text{cm/K}$ verschoben, für eine bessere Erkennbarkeit der Anomalien. Die Extrema, aus denen die Phasenübergangstemperaturen bestimmt werden, sind mit Pfeilen markiert.

Die Anomalien im Widerstand der unterdotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle lassen sich mithilfe der Ableitung $d\rho/dT$ bestimmen. Die Anomalie bei höheren Temperaturen äußert sich als Übergang von einem linearen Temperaturverhalten der Ableitung zu einem anderen linearen Verhalten. Die Übergangstemperatur wird als die mittlere Temperatur des Sprungs zwischen diesen beiden linearen Verhalten ermittelt. Die bei tieferen Temperaturen gemessene Anomalie äußert sich als Minimum in $d\rho/dT$ und die Temperatur des kleinsten Wertes bestimmt dabei die Übergangstemperatur, siehe dazu Abb. 5.3.5(b). Die so ermittelten Übergangstemperaturen können im Einklang mit der spezifischen Wärmekapazität und der magnetischen Suszeptibilität auf den strukturellen (T_S) und den magnetischen (T_N) Phasenübergang zurückgeführt werden (siehe Pfeile in Abb. 5.3.5(b)). Für den undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ Kristall ergibt sich $T_S = 53,5 \text{ K}$ und $T_N = 41,7 \text{ K}$ und steht in Übereinstimmung mit früheren Arbeiten [89–91, 169, 182]. Durch Substitution von Fe mit Rh werden diese Anomalien zu tieferen Temperaturen verschoben und verändern ihre Erscheinungsform, bis sie bei $x = 0,13$ nur noch schwach erkennbar sind. Für das optimal dotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ und höhere Dotierungslevel sind die Anomalien komplett

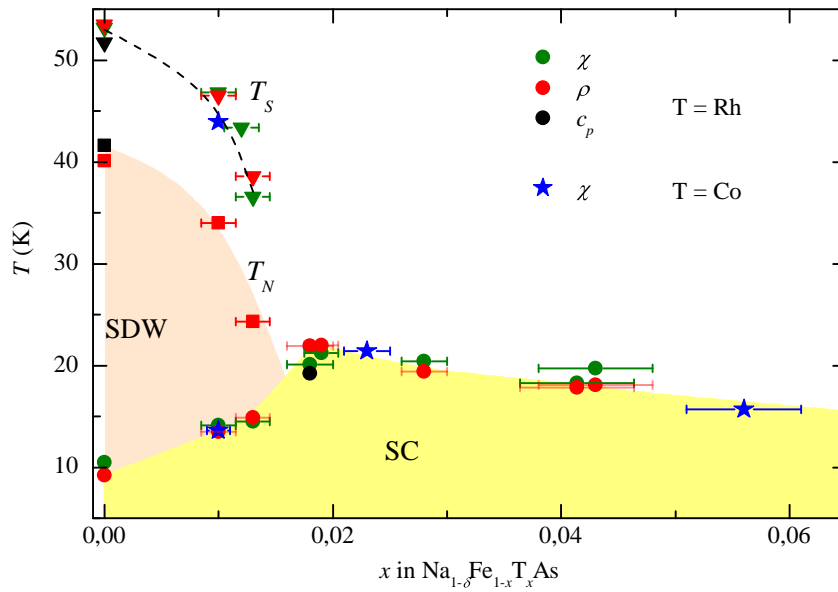
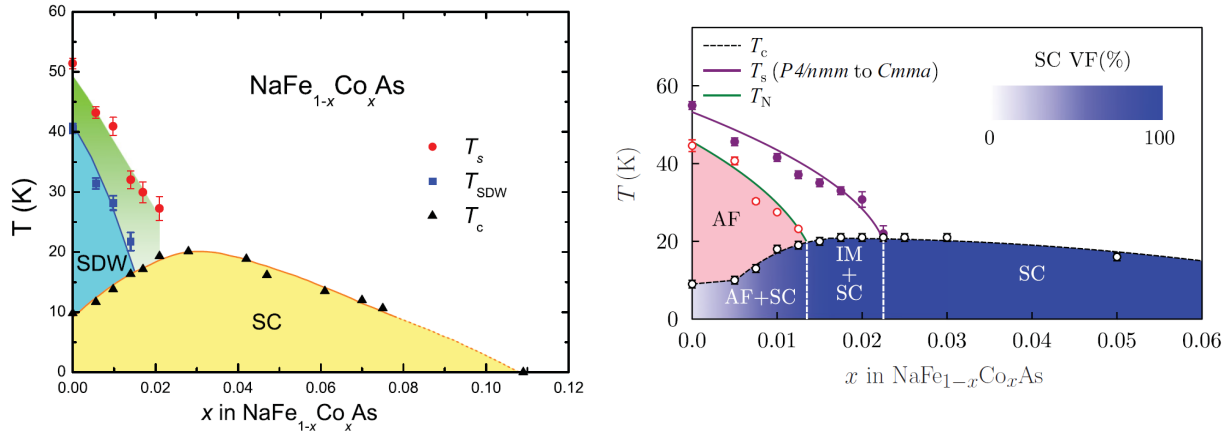


Abbildung 5.3.6.: Elektronisches Phasendiagramm von Co- und Rh-elektrodotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. Die Phasenübergangstemperaturen werden durch die Anomalien in den Messgrößen der magnetischen Suszeptibilität χ (grüner Punkt für Rh und blauer Stern für Co), des spezifischen Widerstands ρ (roter Punkt) und der spezifischen Wärmekapazität c_p (schwarzer Punkt) bestimmt. Co- und Rh-Substitution ergeben das gleiche Phasendiagramm, wenn man die Temperatur über dem Substitutionslevel aufträgt.

unterdrückt. Gleichzeitig mit der Unterdrückung der orthorhombischen und magnetischen Phase steigt die Übergangstemperatur der supraleitenden Phase T_c um mehr als den Faktor zwei an. Ermittelt wird T_c als die Temperatur, an der $\rho \rightarrow 0$ geht. Das höchste T_c liegt sehr nah am in Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ gemessenen maximalen T_c [90] und auch die Substitutionskonzentrationen von $x \approx 0,02$ für das höchste T_c sind nahezu gleich.

Phasendiagramm

Aus den Daten von EDX, magnetischer Suszeptibilität, spezifischer Wärmekapazität und spezifischem Widerstand ergeben sich die Phasenübergangstemperaturen erstens für den strukturellen Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, zweitens für den magnetischen Übergang vom paramagnetischen zum SDW-Zustand und drittens für die kritische Temperatur der supraleitenden Phase in Abhängigkeit der Rh-Konzentration. Diese Übergangstemperaturen und Zusammensetzungen der Proben sind in Tab. 5.2.1 zusammengefasst. Daraus lässt sich das in Abb. 5.3.6 dargestellte elektronische Phasendiagramm für $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ erstellen. Desweiteren sind im Phasendiagramm auch die Übergangstemperaturen von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ enthalten, extrahiert aus



(a) Phasenübergangstemperaturen bestimmt mittels Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des Widerstands und der spezifischen Wärmekapazität. Entnommen aus [90].

(b) Phasenübergangstemperaturen bestimmt mittels Messungen der Myon-Spin-Spektroskopie (μSR) und magnetischer Suszeptibilität. Entnommen aus [91].

Abbildung 5.3.7.: Elektronisches Phasendiagramm von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$.

den magnetischen Suszeptibilitätsdaten.

Die supraleitende Übergangstemperatur T_c in der Rh-Serie steigert sich von 10,0 K bis 22,0 K im optimal dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ($x = 0,019$). Für höhere Rh-Konzentrationen sinkt T_c wieder ab. Die Ausbildung der Spindichtewelle und der orthorhombischen Phase ist bei einer Konzentration von $x = 0,018$ vollständig unterdrückt, da sämtliche typischen Anomalien in den gemessenen physikalischen Eigenschaften, die mit den Phasenübergängen in Verbindung gebracht werden, fehlen.

An dieser Stelle ist der Vergleich mit dem elektronischen Phasendiagramm von Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ angebracht, um zu überprüfen, wie sich die Rh- anstatt der Co-Dotierung in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ auf das Phasendiagramm auswirkt. Neben den exemplarischen T_c - und T_s -Werten von einigen im IFW-Dresden hergestellten Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen gibt es publizierte Phasendiagramme in Abhängigkeit der Co-Substitution [89–91]. Zwei ausgewählte Phasendiagramme sind in Abb. 5.3.7 zum Vergleich abgebildet. Die im undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ vorliegenden Phasenübergänge werden durch Co- wie auch Rh-Dotierung gleichermaßen unterdrückt. Die SDW-Phase ist oberhalb von $x = 0,015$ in keiner der Materialien mehr nachweisbar. Die Anomalien des strukturellen Phasenübergangs sind in $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ schon für die $x = 0,018$ -Verbindung nicht mehr sichtbar, sodass die strukturelle Phase unterdrückt scheint. Hingegen ist in Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ übereinstimmend in den $x = 0,02$ -Verbindungen knapp oberhalb von T_c der strukturelle Phasenübergang messbar. Das heißt, es gibt einen engen Bereich von x , in dem der strukturelle Phasenübergang stattfindet, aber nicht den magnetischen Phasenübergang nach sich

zieht. Im Bereich $x < 0,02$ zeigen die Co-dotierten Phasendiagramme leichte Unterschiede für die Abhängigkeit von $T_c(x)$. Neben einem eher stufenförmigen Verlauf [91], gibt es auch den Verlauf einer ohne Besonderheiten mit x steigenden kritischen Temperatur [90]. Die Messwerte an $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ deuten auf den eher stufenförmigen Verlauf für kleine x hin. Seinen Maximalwert hat T_c übereinstimmend in Rh- und Co-dotierten Verbindungen bei $x \approx 0,02$. Für höhere Konzentrationen an Dotieratomen sinkt T_c ab, wobei dieses Absinken ebenfalls in allen Phasendiagrammen bezüglich $T_c(x)$ vergleichbar ist. Daraus lässt sich schließen, dass neben der in den Co-dotierten Verbindungen etwas ausgedehnten orthorhombischen Phase die Phasendiagramme quasi äquivalent sind.

Diese erstaunliche Beobachtung wurde auch schon in anderen Materialien gemacht, zum Beispiel in Rh- und Co-dotiertem BaFe_2As_2 [115]. Über alle diese experimentellen Daten zusammen gesehen, zeigt sich das allgemeine Verhalten von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und BaFe_2As_2 zur Substitution von Rh und Co. Das heißt, dass der Effekt der strukturellen Verzerrung durch größere Atomradien der Substituenten vernachlässigbar erscheint. Damit bleibt als einziger relevanter Parameter die Anzahl der Elektronen in der d -Schale übrig, der die Phasen des strukturellen und magnetischen, sowie des supraleitenden Zustands bestimmt. Auch Hinweise auf Änderungen der elektronischen Struktur konnten in ARPES-Messungen an optimal Rh-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ nicht gefunden werden [114].

Widerstand in der tetragonalen Phase

Zusammen mit der Unterdrückung der strukturellen und magnetischen Übergänge durch die Rh-Dotierung ändert sich das Temperaturverhalten des spezifischen Widerstandes im intermediären Bereich zwischen $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$. Der Anstieg des Widerstandes wird stärker ab der optimalen Rh-Konzentration und es entsteht eine sehr breite, aber schwach ausgeprägte Senke in $\rho(T)$ der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle. Dieser Effekt ist sichtbar durch das Abweichen der ρ -Daten vom linearen Fit in Abb. 5.3.8. Der schwächere Anstieg in den unterdotierten Kristallen könnte mit Fluktuationen, die dem strukturellen und magnetischen Phasenübergang vorhergehen, und dadurch die Streurate der Ladungsträger erhöhen, erklärt werden. Für alle Kristalle mit höherem Rh-Gehalt, als dem optimalen, sind diese Phasenübergänge unterdrückt und dadurch sinkt der spezifische Widerstand schneller bei sinkenden Temperaturen. Eine andere mögliche Deutung, wäre, dass diese Änderungen des Widerstandes in Abhängigkeit der Rh-Konzentration mit Änderungen in der Ladungsträgerdichte und der effektiven Masse zusammenhängen [182].

Um den Verlauf des Anstiegs der Widerstandskurven für das gesamte Phasendiagramm weiter analysieren zu können, werden die Ableitungen nach der Temperatur näher untersucht. Diese Methode, also die Analyse der Krümmung $d^2\rho/dT^2$, hat sich in der Vergangen-

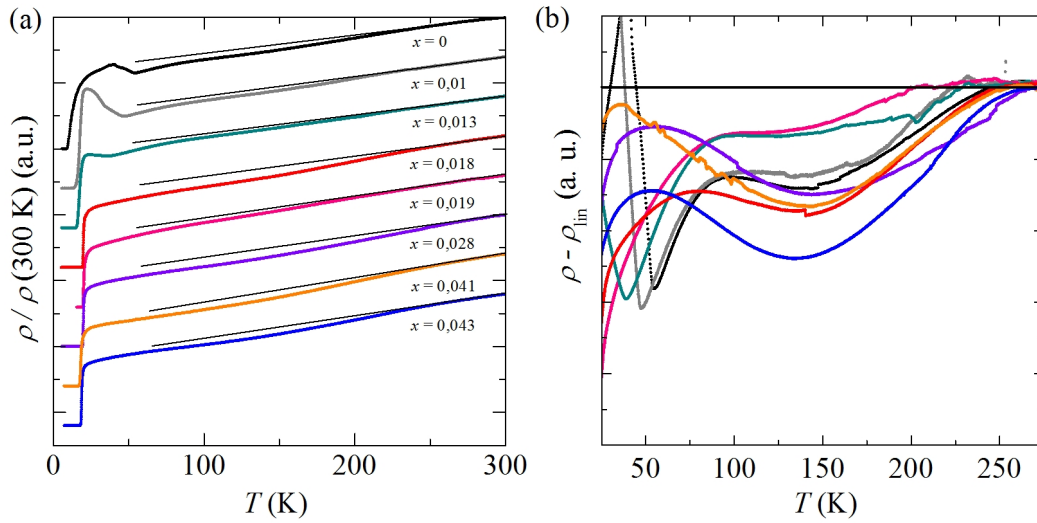


Abbildung 5.3.8.: Spezifischer Widerstand der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle. (a) Zusammen mit einem linearen Fit an den Hochtemperaturbereich. (b) Der lineare Hochtemperaturfit abgezogen vom Widerstand. Im intermediären Temperaturbereich weicht ρ von dem linearen Hochtemperaturverhalten ab, indem es stärker als linear mit der Temperatur fällt. Bei etwa 75 – 100 K fällt ρ schwächer als linear mit T und nähert sich dem extrapolierten Hochtemperaturfit wieder an. Dadurch bildet sich eine breite Senke in ρ zwischen 100 K und 200 K.

heit für die Untersuchung von korrelierten Elektronensystemen, zum Beispiel La-dotiertes $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ und Sr-dotiertes La_2CuO_4 [183], als nützlich erwiesen. Ähnlich aufschlussreich ist das Bild bei Betrachtung des Anstiegs $d\rho/dT$ für die F-dotierten FeAs-Supraleiter LaFeAsO und SmFeAsO [184].

In allen untersuchten Verbindungen gibt es einen Übergangsbereich weit oberhalb der Phasenübergänge, zwischen $100\text{ K} < T < 175\text{ K}$, in dem sich die Krümmung oder der Anstieg des Widerstands mit der Temperatur ändert. Es scheint sich um ein weit verbreitetes Phänomen in der Hochtemperatursupraleitung zu handeln, zumindestens in den schwach dotierten Verbindungen.

Für $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ergibt sich für den im Phasendiagramm der Krümmung des Widerstandes (siehe Abb. 5.3.9) gezeigte Verlauf, wobei die Krümmung farbkodiert dargestellt wird. Die Änderung der Krümmung vom positiven zum negativen Verhalten lässt sich in einem solchen Diagramm leicht nachvollziehen. Der Übergangsbereich in dem $d^2\rho/dT^2 \approx 0$ gilt, und damit ein linearer Anstieg von ρ , ist in Abb. 5.3.9 gelb markiert. Es zeigt sich, dass sich die Krümmung des Widerstandsverlaufes weit oberhalb der Phasenübergänge in die andere Richtung ändert und dass dieser Übergangsbereich im gesamten Phasendiagramm messbar ist. Für den Dotierungsbereich, in dem der strukturelle und der magnetische Pha-

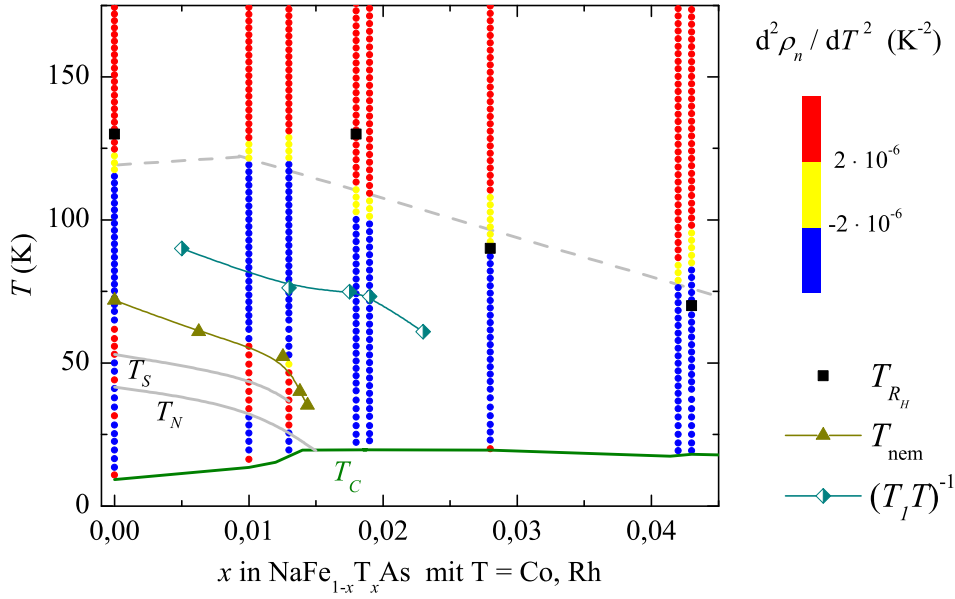


Abbildung 5.3.9.: Phasendiagramm der Krümmung des normierten spezifischen Widerstands der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle. Rote Punkte stehen für eine positive zweite Ableitung, gelbe für nahezu keine Krümmung und blaue für eine negative zweite Ableitung. Zusätzlich sind die durch den Widerstand bestimmten Phasenübergangstemperaturen T_S und T_N sowie die kritische Temperatur der Supraleitung markiert. Die schwarzen Vierecke markieren die Temperaturen T_{RH} , an denen der Hall-Winkel von seinem Hochtemperaturverhalten abweicht. T_{nem} ist die Temperatur an der die Widerstandsanisotropie in Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ stark ansteigt, übernommen und skaliert aus [185]. Zusätzlich ist für $(T_I T)^{-1} = 0,22 \text{ (sK)}^{-1}$ in den Co-dotierten Verbindungen der Verlauf der Spinfluktuationen für diesen Grenzwert eingezeichnet [186].

senübergang auftreten, ändert sich die Krümmungsänderungstemperatur nur wenig. Erst für Dotierkonzentrationen oberhalb von $x = 0,013$ sinkt diese langsam mit wachsender Dotierung, ist für $x = 0,043$ allerdings immer noch bei $\approx 75 \text{ K}$, das heißt $\approx 60 \text{ K}$ oberhalb von T_C .

Eine Krümmungsänderung lässt sich auch anhand einer Abweichung vom phänomenologischen $\rho = A + BT^\alpha$ Widerstandsverhalten im Temperaturbereich $100 \text{ K} < T < 200 \text{ K}$ in Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ beobachten [25], siehe Abb. 5.3.10. Die Temperaturen, an denen ρ von diesem Fit abweicht, sind in ein Phasendiagramm in Abb. 5.3.11(a)) eingetragen. Auch wenn dieser phänomenologische Fit nicht so überzeugend ist, da er nur im mittleren Temperaturbereich funktioniert, ähneln sich die Temperaturen des Übergangsbereiches für Co- und Rh-dotiertes $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ sehr, was anhand der gleichen elektronischen Phasendiagramme nicht überrascht. Bei Messungen der Temperatur, an der sich die Widerstandsanisotropie an entzwilligten Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ ausbildet, lässt

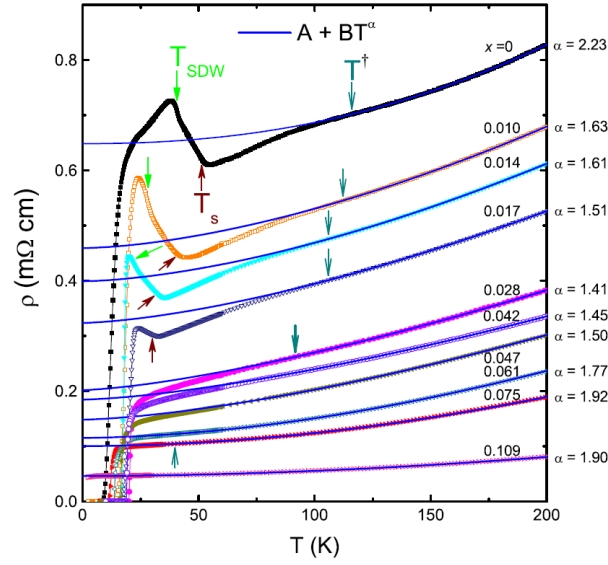
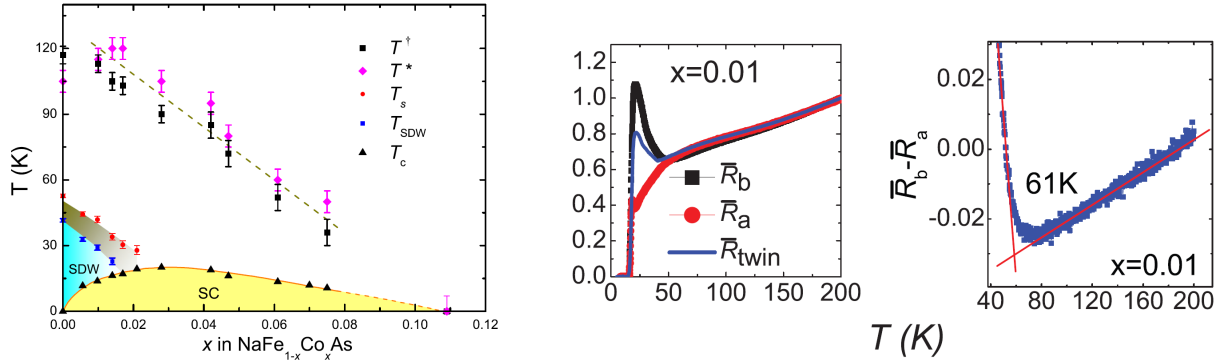


Abbildung 5.3.10.: Spezifischer Widerstand von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ aus [25]. Im Temperaturbereich zwischen 200 K und ≈ 100 K wird das Temperaturverhalten mit einem phänomenologischen $A + BT^\alpha$ -Fit angepasst. Die Temperatur an denen ρ von diesem Temperaturverhalten abweicht ist mit T^\dagger markiert.



(a) Phasendiagramm von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ aus [25]. T^\dagger ist die Temperatur, an der ρ von einem $A + BT^\alpha$ -Temperaturverhalten abweicht. T^* markiert die Temperatur, an der der $\cot \theta_H$ von einem $C + DT^\beta$ -Hochtemperaturverhalten abweicht.

(b) Widerstandsanisotropie von entzwillingtem Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ aus [185]. Links: R_a und R_b sind die beiden Widerstandsverläufe für die a und b Richtung in der C_2 -Phase. Rechts: Beide Kurven voneinander subtrahiert. T_{nem} ist definiert als der Knick, an dem sich das Temperaturverhalten von $R_b - R_a$ signifikant ändert.

Abbildung 5.3.11.: Widerstandsanalyse von Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$.

sich eine Übergangstemperatur T_{nem} in einen nematischen Bereich definieren, die für undotiertes $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ bei 72 K liegt und die simultan mit der Anomalie des strukturellen Phasenübergangs verschwindet [185] (siehe Abb. 5.3.11(b)). Diese Temperaturen sind tiefer als der hier gefundene Übergangsbereich und sind auch nur in den unterdotierten Kristallen messbar und damit ein wesentlicher Hinweis auf die wirklich ausgebildete

Symmetriebrechung und weniger auf die auftretenden Fluktuationen. T_{nem} passt gut zu dem Übergang von negativer zu positiver Krümmung in $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ knapp oberhalb von T_S , unter der Voraussetzung, dass die veröffentlichten nominellen Dotierlevel auf die optimale Dotierkonzentration skaliert werden (siehe T_{nem} in Abb. 5.3.9). Scheinbar ist die Ausbildung der Widerstandsanisotropie und damit der Symmetriebrechung leicht oberhalb der C_2 -Phase als Änderung der Krümmung des Widerstandes messbar, obwohl die Kristalle im hier gezeigten Experiment verzwillingt sind. Im undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ werden in Rastertunnelspektroskopie-Experimenten Anhaltspunkte für eine gebrochene C_4 -Symmetrie bei Temperaturen bis knapp 90 K gefunden [187], die ebenfalls auf einen ausgedehnten starken Fluktuationsbereich hinweisen, genauso wie Messungen der $(T_1T)^{-1}$ mithilfe der Kernspinresonanz (NMR) [186]. Dieser Messwert verhält sich proportional zu Spinfluktuationen. Da, wie in Abb. 5.3.9 dargestellt, der Übergangsbereich der Krümmung des Widerstands denselben Verlauf wie $(T_1T)^{-1}$ über x hat, ist es sehr wahrscheinlich, dass die Fluktuationen, auf die die Krümmung hinweist, mit den Spinfluktuationen skalieren, oder sogar die Spinfluktuationen selbst sind.

Hall-Effekt

Der Hall-Koeffizient in der ab -Ebene, dargestellt in Abb. 5.3.12(a-c), ist aus der Steigung des gemessenen Hall-Widerstands $R_{xy}(B) = U_y(B)/I_x$ (siehe Abb. 5.3.12(d) und (e)) bestimmt. Für undotiertes $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ [158] und Co-dotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ Kristalle [25, 188] sind schon einige Messungen des Hall-Koeffizienten publiziert. Mit den hier präsentierten Daten kann das Bild der elektrondotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Supraleiter vervollständigt werden.

Der Hall-Koeffizient aller $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Supraleiter ist im gemessenen Temperaturbereich negativ, was auf elektronenartige Majoritätsladungsträger hinweist. Bei Raumtemperatur liegt R_H der Kristalle zwischen $-2 \cdot 10^{-10}$ und $-10 \cdot 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$. Mit fallender Temperatur bis $\approx 50 \text{ K}$ steigt R_H zu größeren negativen Absolutwerten an. Die undotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Verbindung zeigt in R_H einen scharfen Knick an T_S , genauso wie im unterdotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ (vgl. Pfeile in Abb. 5.3.12(c)). Diese klare Anomalie wird bei höheren Rh-Konzentrationen zu tieferen Temperaturen verschoben und verschmiert etwas im Zusammenhang mit der Unterdrückung der orthorhombischen Phase. Senkt man die Temperatur weiter ab, steigt der Hall-Koeffizient extrem an, dies weist auf deutliche Veränderungen in der Zusammensetzung der Ladungsträgerdichte und Relaxationszeit der Majoritäts- und Minoritätsladungsträger hin. Die optimal und überdotierten Verbindungen haben bei $\approx 50 \text{ K}$ ein Extremum und der Hall-Koeffizient fällt für tiefere Temperaturen auf kleinere negative Absolutwerte.

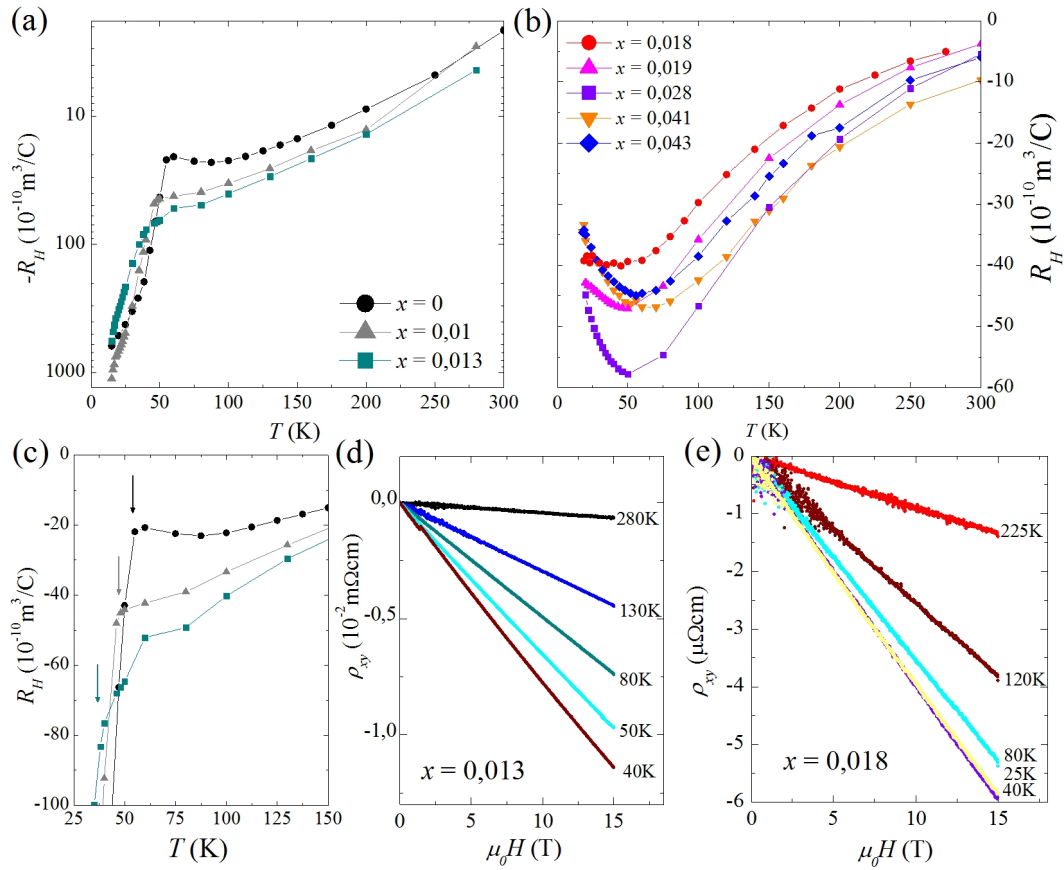


Abbildung 5.3.12.: Hall-Koeffizient R_H der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Supraleiter. (a) negativer Hall-Koeffizient der undotierten und unterdotierten Kristalle in semilogarithmischer Darstellung. (b) R_H der optimal und überdotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle. (c) Temperaturbereich um den strukturellen Phasenübergang T_S , markiert durch Pfeile. (d) Transversaler Widerstand in Abhängigkeit des Magnetfeldes $\rho_{xy}(B)$ für die $x = 0,013$ Verbindung (e) und die $x = 0,018$ Verbindung.

Der scharfe Knick an T_S lässt sich mithilfe von ARPES-Messungen erklären [164]. Die Messungen ergeben, dass sich große Teile der Bandstruktur um T_S verschieben (vergleiche Abb. 5.1.1(b)). Zusätzlich findet die elektronische Bandfaltung der magnetischen Ordnung schon oberhalb von T_S statt [110]. Das legt nahe, dass die Phasenübergänge der Struktur und der magnetischen Ordnung denselben Ursprung in der elektronischen Struktur haben. Eine solche Bandfaltung hat an der Fermienergie die Öffnung einer Energielücke und dadurch große Änderungen in der Zustandsdichte der Ladungsträger zur Folge, was sich direkt in den Hall-Effekt Daten in Form eines scharfen Knicks ablesen lässt. Der für tiefere Temperaturen darauf folgende starke Anstieg von R_H zu großen negativen Absolutwerten ist ein Indiz für die weitere Öffnung der SDW-Energielücke [189, 190] ausgelöst durch die verschwindende Verschmierung der Fermi-Verteilung durch gesenkte thermische

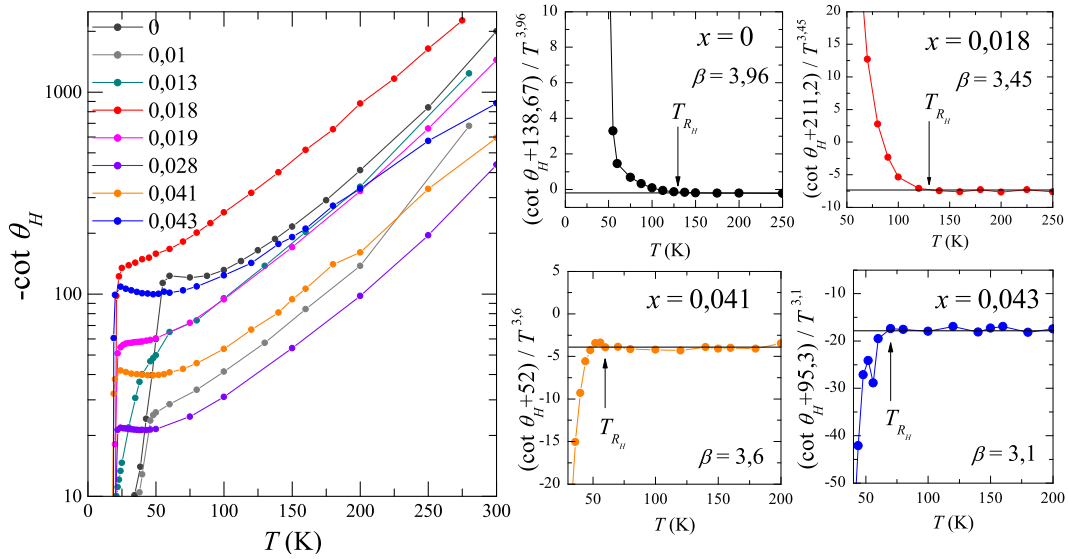


Abbildung 5.3.13.: Der Kotangens des Hallwinkels θ_H der $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Supraleiter für 10 T. Links der negative Kotangens in einer halblogarithmischen Darstellung. Rechts daneben für ausgewählte Rh-Konzentrationen die Auftragung der Differenz zwischen $\alpha T^\beta + C$ und $\cot \theta_H$ für die Bestimmung von T_{RH} . Der Wert von β ist noch einmal gesondert in der jeweiligen Abbildung genannt.

Fluktuationen. Das hat zur Folge, dass weniger Ladungsträger zur Verfügung stehen und sich für R_H ein größerer negativer Absolutwert ergibt. Gleichzeitig ist mit der R_H -Messung eine sehr sensitive Untersuchung auf die mit dem Strukturphasenübergang zusammenhängenden Bandverschiebungen möglich. Da in der $x = 0,018$ -Rh-dotierten Verbindung ein solcher Knick in R_H ausbleibt, liefern die Transportdaten ein starkes Argument dafür, dass, im Gegensatz zu den Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ Kristallen, tatsächlich kein struktureller Phasenübergang nahe der optimalen Konzentration auftritt.

Weiterführende Diskussionen des Hall-Effektes sind aufgrund der verschiedenen Parameter, von denen der Hall-Effekt abhängt, kompliziert. Es soll nun die in den Grundlagen erwähnte, oft beobachtete, phänomenologische Temperaturabhängigkeit des Hall-Winkels (2.1.33) näher betrachtet werden. Der $\cot \theta_H$ von Rh-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ (siehe Abb. 5.3.13) lässt sich im intermediären Temperaturbereich $\approx 100 - 200$ K auch mit $C + DT^\beta$ annähern. Dieser Fit wird für ausgewählte Rh-Konzentrationen, für die genügend Messpunkte im interessanten Bereich vorliegen, durchgeführt und ergibt Werte für β zwischen 3 und 4, die in Abb. 5.3.13 einzeln aufgelistet sind. Mit steigender Rh-Dotierung scheint β langsam kleiner zu werden. Um festzustellen, an welcher Temperatur T_{RH} der Hall-Winkel von $\cot \theta_H = C + DT^\beta$ abweicht, wird der Fit von den Daten abgezogen und rechts in Abb. 5.3.13 dargestellt. T_{RH} markiert das Abweichen von einer Konstanten und ist im Phasendiagramm der Krümmung des Widerstandes (siehe Abb. 5.3.9) eingezeichnet.

Der Temperaturverlauf stimmt gut mit dem Verlauf des Übergangs der Krümmung des Widerstands überein. Eine ähnliche Abhängigkeit lässt sich in Co-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ erkennen [25], dargestellt in Abb. 5.3.11(a). Da sich durch die Fluktuationen oberhalb der Phasenübergänge auch Abweichungen an der Fermienergie ergeben, variieren die Beiträge der Bänder zum Hall-Effekt. Daher scheint die Abweichung vom Hochtemperaturverhalten im $\cot \theta_H$ ebenfalls auf das Einsetzen der Fluktuationen hinzuweisen.

5.3.2. Diskussion

Es wurden $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristalle mit verschiedenen Konzentrationen zwischen $x = 0$ und $x = 0,043$ hergestellt und mithilfe von EDX, magnetischer Suszeptibilität, spezifischer Wärmekapazität, spezifischem Widerstand und dem Hall-Effekt charakterisiert. Daraus ergeben sich die Phasenübergangstemperaturen für den strukturellen Phasenübergang von der tetragonalen in die orthorhombische Phase, für den magnetischen Übergang vom paramagnetischen zum SDW-Zustand und für die kritische Temperatur der supraleitenden Phase. Daraus folgt das elektronische Phasendiagramm für $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ in Abb. 5.3.6.

Die supraleitende Übergangstemperatur T_c in der Rh-Serie steigt sich von 10,0 K bis 22,0 K im optimal dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ ($x = 0,019$). Für höhere Rh-Konzentrationen sinkt T_c genauso wie in der Co-dotierten Serie. Die Ausbildung der Spindichtewelle und der orthorhombischen Phase ist für eine Konzentration von $x = 0,018$ scheinbar vollständig unterdrückt, da sämtliche typischen Anomalien in den gemessenen physikalischen Eigenschaften, die mit den Phasenübergängen in Verbindung gebracht werden, fehlen.

Die Substitution von Fe mit Rh beziehungsweise Co führt in der leitenden Ebene zu vergleichbaren Änderungen in der Bandstruktur und damit zu nahezu gleichen Phasendiagrammen, allerdings mit der Ausnahme, dass in den Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen das Auftreten der orthorhombischen Phase zu etwas größeren x ausgedehnt ist. Diese erstaunliche Beobachtung nahezu gleicher Phasendiagramme wurde auch schon in anderen Materialien zum Beispiel in Rh- und Co-dotiertem BaFe_2As_2 gemacht [115]. Zusammengekommen zeigen die experimentellen Daten das allgemeine Verhalten von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und BaFe_2As_2 bei der Substitution mit Rh und Co. Der Effekt der strukturellen Verzerrung durch größere ionische Radien der Substituenten erscheint vernachlässigbar. Als einziger relevanter Parameter bleibt die Anzahl der Elektronen in der d -Schale übrig, der die Phasen des strukturellen und magnetischen, sowie des supraleitenden Zustands bestimmt. Im Gegensatz dazu steht das Phasendiagramm von Rh- und Co-dotiertem CaFe_2As_2 [191]. Diese Phasendiagramme sind nicht identisch, da durch die extreme Drucksensitivität des Atomgitters der CaFe_2As_2 -Kristalle die unterschiedlichen Radien der Substituenten eine signifikante Rolle spielen. Co- und Rh-Substitution üben chemischen Druck in CaFe_2As_2

aus. Daraus lässt sich schließen, dass auch die Stabilität des Atomgitters einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die sich ausbildenden Niedrigtemperaturphasen hat. Im Umkehrschluss belegt dieser Fakt die Druckunempfindlichkeit der elektronischen Phasen durch chemische Substitution in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und BaFe_2As_2 .

Zusätzlich wird durch die Untersuchung der Krümmung des Temperaturverlaufs des elektrischen Widerstands in der normalleitenden Phase wie auch dem Temperaturverhalten des Hall-Winkels ein Bereich im Phasendiagramm gefunden, innerhalb dessen sich die Streurate der Ladungsträger zu ändern scheint. Dieser Bereich erstreckt sich über das gesamte gemessene Rh-Phasendiagramm und ist nicht auf die Zusammensetzungen begrenzt, für die sich die Anomalien der strukturellen und magnetischen Phase zeigen. Es scheint sich um ein generelles Phänomen auch im Vergleich mit anderen Supraleitern zu handeln. Im Hinblick auf die nematische Phase, die in vielen Vertretern der Eisenpniktidsupraleiter gefunden wurde, ist es sehr wahrscheinlich, dass der Übergangsbereich im Phasendiagramm auf einsetzende Fluktuationen hinweist. Diese Fluktuationen könnten in der unterdotierten Region des Phasendiagramms die Ursache für die Instabilität der elektronischen Struktur sein. Auch wenn sich bei höheren Konzentrationen des Substituenten die elektronische Struktur nicht mehr ändert, so sind doch Fluktuationen, wenn auch bei niedrigeren Temperaturen, im gesamten Phasendiagramm nachweisbar. Diese Deutung ist konsistent mit den NMR- und Rastertunnelspektroskopiedaten von starken nematischen Fluktuationen bei Temperaturen weit oberhalb von T_c und in allen dotierten Verbindungen. Diese Übereinstimmung unterstreicht die extreme Sensitivität des elektrischen Transports auf Änderungen in der Streurate und Ladungsträgerzahl und zeigt, dass sich der elektrische Widerstand und der Hall-Effekt in den dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen hervorragend eignen, um einen wichtigen Beitrag zur Untersuchung dieser subtilen Phänomene in der tetragonalen Phase zu leisten.

5.4. Pd, Ni, Cr, Mn-dotiertes NaFeAs

Ergänzend zur im vorherigen Kapitel beschriebenen Substitution von Fe mit Rh, wurden exemplarisch weitere Elemente dotiert. Es wurden jeweils 5% von Pd, Ni, Cr und Mn bei der Herstellung der $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ Einkristalle verwendet. Ziel ist die weitergehende Untersuchung von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und den auftretenden Phasenübergängen unter Substitution und der damit verbundenen Zuführung von zusätzlichen Ladungsträgern [192]. Messungen an BaFe_2As_2 zeigen, dass zwar wie im vorherigen Kapitel erwähnt, Rh- und Co-Dotierung nahezu den gleichen Effekt auf das Phasendiagramm haben, Ni-Dotierung aber, verglichen mit Rh und Co, etwa um den Faktor 2 stärker ist [174, 193]. Aus diesem Grund wurden Ni und das isovalente Pd für eine höhere Anzahl an *d*-Elektronen gewählt. Auf der ge-

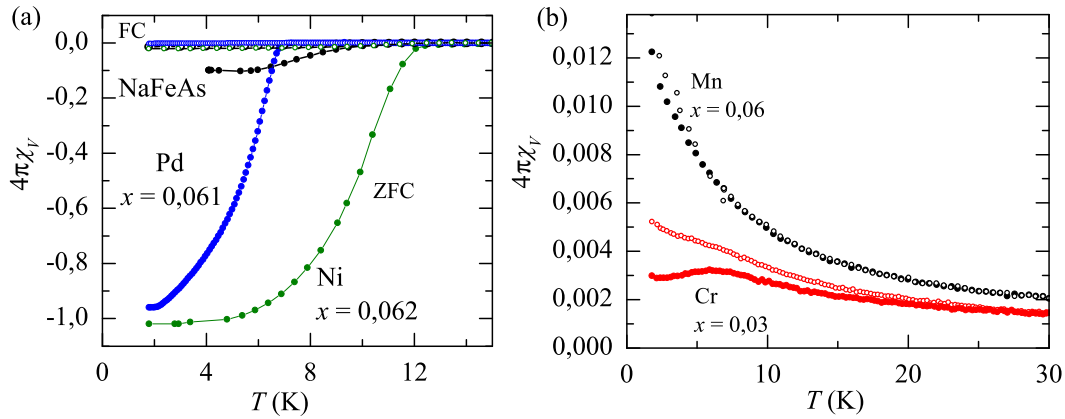


Abbildung 5.4.1.: Magnetische Suszeptibilität von (a) Ni- (grün) und Pd-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ (blau) und (b) von Cr- (rot) und Mn-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ (schwarz) unter Feld- (FC, 20 mT) und Nullfeld-Abkühl-Bedingungen (ZFC). Messung von Robert Beck und Maria Roslova.

genüberliegenden Seite von Fe befinden sich Mn und Cr im Periodensystem der Elemente mit jeweils weniger d -Elektronen. Das Ziel dieser Substitution ist es, formale Elektron- und Lochdotierung in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristallen zu erreichen. Der Effekt der Dotierung wurde mithilfe von Messungen der magnetischen Suszeptibilität, des spezifischen Widerstandes und der spezifischen Wärmekapazität untersucht [162].

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Kristalle, gemessen mit EDX im SEM weicht stark von der Nominellen ab. Die Zusammensetzung ist in Tab. 5.2.1 dargestellt. Die gemessenen Werte für x werden zur weiteren Kennzeichnung der Proben verwendet.

5.4.1. Messungen

Magnetisierung

Die gemessenen magnetischen Suszeptibilitätsdaten sind in Abb. 5.4.1(a) und (b) dargestellt. In den Kristallen mit Pd und Ni bildet sich Supraleitung mit 100% Volumenanteil aus, da das ZFC-Signal ziemlich genau bei -1 sättigt. Das heißt, die hohe formale Elektronendotierung zeigt genau den erwarteten Effekt der vollständigen Supraleitung bei gleichzeitiger Abwesenheit anderer Phasen.

Die Kurven der magnetischen Suszeptibilität der Cr- und Mn-dotierten Verbindungen sind völlig verschieden von den bisher betrachteten. Sie zeigen kein diamagnetisches Signal in der ZFC-Kurve, aber eine Aufspaltung der FC- und ZFC-Kurven bei etwa 9 K für Mn und 22 K für Cr mit einem zusätzlichen Rückgang des ZFC-Signals bei ungefähr 7 K.

Die magnetische Suszeptibilität im normalleitenden Zustand im Magnetfeld von 1 T par-

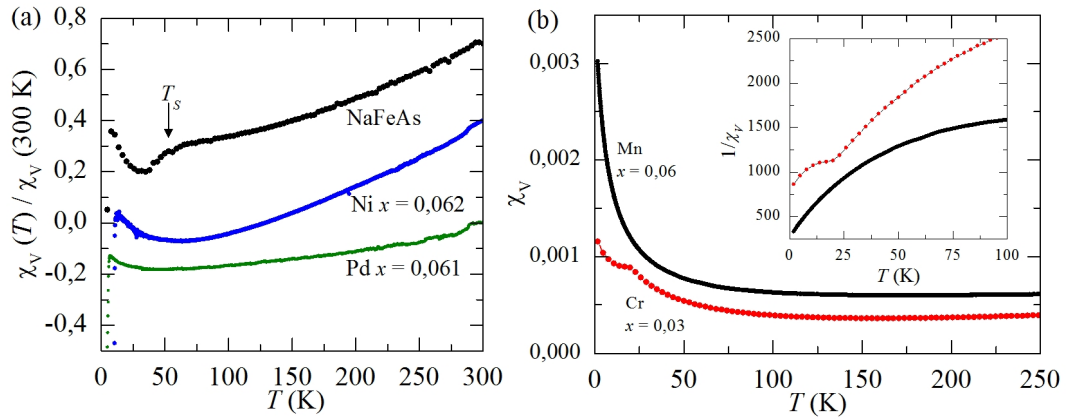


Abbildung 5.4.2.: (a) Normierte und verschobene magnetische Suszeptibilität in der normalleitenden Phase im angelegten Feld von 1 T der Ni- und Pd-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristalle. (b) Suszeptibilität der Cr- und Mn-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. Das Inset in (b) zeigt die inverse Suszeptibilität. Messung durchgeführt von Robert Beck und Maria Roslova.

allel zur ab -Ebene der Kristalle ist in Abb. 5.4.2 dargestellt. Im undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ ist, wie schon erwähnt, eine klare Anomalien des strukturellen Phasenübergangs sichtbar, diese fehlt im Ni- und Pd-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. Die Suszeptibilität der Cr- und Mn-dotierten Kristalle steigt ähnlich eines Paramagneten für sinkende Temperaturen, ohne aber Curie-Verhalten für die inverse Suszeptibilität zu zeigen (vgl. Inset in Abb. 5.4.2(b)). Die Cr-dotierte $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Verbindung hat zusätzlich eine Anomalie bei 20,5 K und deutet somit auf eine entstehende magnetische Ordnung im Volumen hin.

Spezifische Wärmekapazität

In Abb. 5.4.3 ist die spezifische Wärmekapazität geteilt durch die Temperatur c_p/T der beiden supraleitenden Ni- und Pd-dotierten Einkristalle abgebildet. Beide Kristalle haben eine schwache Anomalie an der jeweiligen kritischen Temperatur von 6,8 K und 12,7 K für Pd- und Ni-Substitution. Ansonsten ähneln sich die Daten mit denen der Rh-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristalle.

Spezifischer Widerstand

Abb. 5.4.4 zeigt den auf Raumtemperatur (300 K) normierten spezifischen Widerstand der Einkristalle. Die Dotierung mit Ni und Pd unterdrückt die im undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ vorhandenen Anomalien des strukturellen und magnetischen Phasenübergangs und erzeugt verschiedene kritische Sprungtemperaturen T_c , obwohl die Konzentration der beiden Dotierungen nahezu gleich ist. T_c liegt für Pd- bei 6,5 K und für Ni-Dotierung bei 12,5 K für

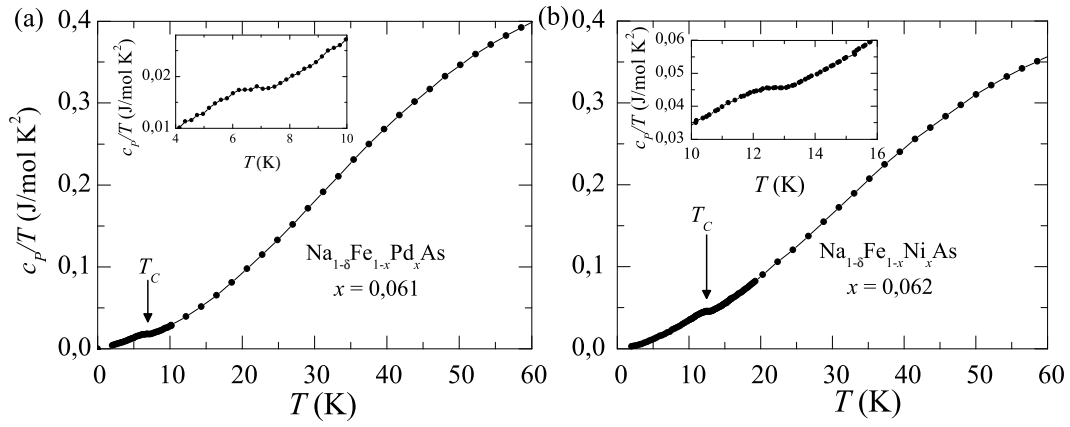


Abbildung 5.4.3.: Spezifische Wärmekapazität von (a) Pd-dotiertem und (b) Ni-dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$. Die Insets zeigen jeweils eine Vergrößerung um den Temperaturbereich von T_c . Messung von Mahmoud Abdel-Hafiez.

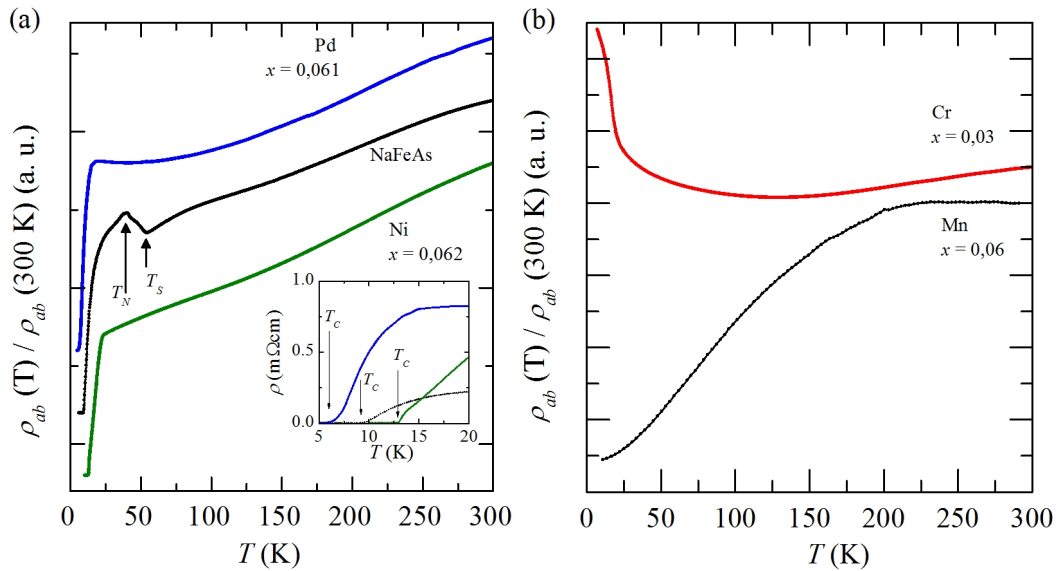


Abbildung 5.4.4.: Normierter und verschobener spezifischer Widerstand der (a) Ni- und Pd-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und (b) der Cr- und Mn-dotierten Kristalle. Das Inset in (a) zeigt eine Vergrößerung des absoluten spezifischen Widerstandes im Temperaturbereiches um T_c .

$\rho \rightarrow 0$ (vgl. Inset Abb. 5.4.4). Aber die Breiten $\Delta > 5$ K der supraleitenden Phasenübergänge sind sehr groß, was auf eine nicht komplette Phasenreinheit der Konzentration an Dotieratomen hindeuten könnte. Trotzdem ist aufgrund der großen Unterschiede in T_c zu schlussfolgern, dass Ni und Pd einen unterschiedlichen Effekt auf $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ haben, wobei beide Elemente in BaFe_2As_2 keinen Unterschied in den kritischen Temperaturen für die gleiche Konzentration hervorrufen [115, 174].

Die Substitution mit Cr oder Mn, welche beide weniger Elektronen als Fe haben, verändert das Bild völlig. Alle Anzeichen von Phasenübergängen, die bisher beobachtet werden konnten, sind unterdrückt. Interessanterweise wird auch kein Hinweis auf Supraleitung bis zu 1,8 K gefunden. Das heißt, schon 3% Fremdatome können auf diese Weise die Supraleitung unterdrücken. Im Fall von Cr scheint sich die Streurate der Ladungsträger für tiefe Temperaturen zu ändern, erkennbar am Wiederanstieg des spezifischen Widerstandes für Temperaturen unterhalb von ≈ 125 K und der Änderung des Anstieges bei 20 K. Letztere Temperatur ist dieselbe Temperatur, für die eine Anomalie in der magnetischen Suszeptibilität messbar ist und damit ein weiterer Hinweis auf die Ausbildung einer magnetischen Ordnung in der Cr-dotierten Verbindung.

5.4.2. Diskussion

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass Ni und Pd, die eine formelle Elektronendotierung darstellen, die strukturelle und die magnetische Phase komplett unterdrücken. Supraleitung kann in beiden Verbindungen nachgewiesen werden und wurde durch die Dotierung auf 100% Volumenanteil vergrößert. Bringt man formal lochdotierende Elemente in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$, in diesem Fall Cr und Mn, werden die physikalischen Eigenschaften stark beeinflusst, da alle Phasenübergänge des undotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ nicht mehr nachweisbar sind. Die magnetische Suszeptibilität und auch der spezifische Widerstand zeigen stark abweichende Temperaturverläufe gegenüber den vorher untersuchten Kristallen. Dabei scheinen beide Substituenten ein Paramagnet-ähnliches Verhalten zu induzieren, wobei im Falle von Cr eine magnetische Ordnung im Volumen entsteht.

Das Verhalten von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ unter Dotierung scheint dem von BaFe_2As_2 ähnlich zu sein, da formelle Loch- und Elektrondotierung außerhalb der FeAs-Ebenen zu Supraleitung führen, während nur formelle Elektrondotierung an der Fe-Position die Supraleitung unterstützt [9, 194]. Im Gegensatz zum Fall von BaFe_2As_2 erzeugen Ni und Pd jedoch unterschiedliche physikalische Eigenschaften in $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$.

Ein Vergleich der Mn-Dotierung kann mit ebenfalls Mn-dotierten 1111-Systemen gezogen werden, in denen Mn die Supraleitung unterdrückt und zusätzliche starke Streuzentren für die Ladungsträger hinzufügt [195]. Ein qualitativ ähnliches Ergebnis tritt auch im hier

vorliegenden Fall von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ auf.

5.5. Zusammenfassung

Die in diesem Kapitel gezeigten Messungen an $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ dotiert mit Rh, Ni, Pd, Mn und Cr zeichnen ein klares Bild über den FeAs-basierten Supraleiter. Klar ist, dass nur mit formeller Elektronendotierung durch Substitution am Fe-Platz im Gitter Supraleitung erreicht werden kann. Mn und Cr erzeugen einen magnetischen Zustand und ändern die physikalischen Eigenschaften von $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ stark. Auf der anderen Seite des Phasendiagramms zeigt sich, dass hauptsächlich die Anzahl der dotierten d -Elektronen im Falle der Rh- und Co-Dotierung entscheidend für das Auftreten der strukturellen, magnetischen und supraleitenden Phasen ist. Das heißt, dass die Phasendiagramme der Co- wie auch der Rh-dotierten Einkristalle im Falle von BaFe_2As_2 und $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ sehr ähnlich sind. Die Struktur dieser beiden Supraleiter scheint stabil gegenüber Fremdatomen zu sein.

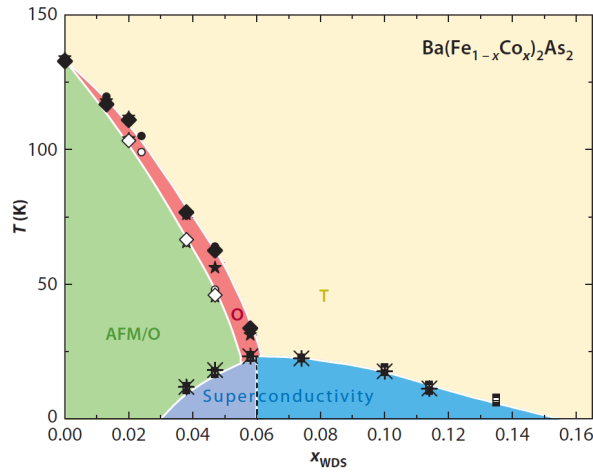
Die Untersuchung der Phasenübergänge verdeutlicht, dass der Strukturübergang und der Übergang in einen magnetisch geordneten Zustand eng zusammenhängen. Obwohl die Phasenübergangstemperaturen mehrere Kelvin auseinanderliegen, zeigt sich im Hall-Koeffizienten jeweils nur eine starke Anomalie, die durch die Verschiebung der Elektronenbänder um die Fermienergie hervorgerufen wird. Das heißt, dass diese Verschiebung die Ursache für die Änderung der Struktur wie auch für die Rückfaltung der Bänder für den magnetischen Zustand ist. Es lässt sich mit dieser Messung allerdings nicht klären, ob die Instabilität des Gitters oder die Instabilität der elektronischen Struktur ursächlich für die Bandverschiebung ist.

Die Analyse des Widerstands und des Hall Effektes in der tetragonalen Phase oberhalb der Phasenübergänge offenbart einen Übergangsbereich bei weit höheren Temperaturen, als die charakteristischen Temperaturen im $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ vermuten lassen. Dieser Übergangsbereich erstreckt sich über die gesamten Messungen im Phasendiagramm und ähnelt dem der Co-dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ -Kristalle. Es ist zu vermuten, dass sich bei dieser Temperatur die Fluktuationen der elektronischen Struktur als geänderte Streuraten der Ladungsträger offenbaren und damit einen Hinweis auf die nematischen Fluktuationen weit oberhalb der Phasenübergänge geben.

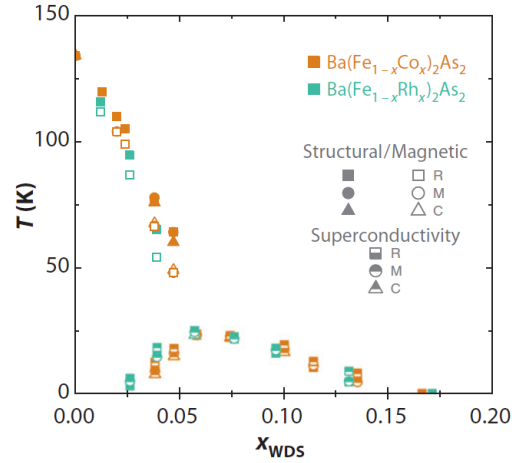
6. BaFe₂As₂

BaFe₂As₂ ist das heutzutage meiststudierte FeAs-Material, da es eine vergleichsweise stabile und einfach zu handhabende Verbindung ist. Aus den vom BaFe₂As₂ abgeleiteten Supraleitern haben sich Modellsysteme entwickelt, um die grundlegenden Mechanismen der Supraleitung und der ihnen eigenen nematischen Phase untersuchen zu können. Wie auch in den anderen Supraleiterklassen gibt es unzählige Untersuchungen darüber, wie sich das elektronische Phasendiagramm von BaFe₂As₂ unter chemischer Substitution [9, 84, 85, 154, 192, 196–198] (vgl. Abb. 6.0.1(a)) und unter Druck [150, 151] verhält. Mit der Substitution von Fe mit Co [82, 199] erreicht man typischerweise Elektronendotierung. Die Substitution mit Rh, statt mit Co, ergibt das gleiche Phasendiagramm [115, 174], dargestellt in Abb. 6.0.1(b), genauso wie es auch im Na_{1- δ} FeAs der Fall ist [162]. Supraleitung lässt sich in Ba(Fe_{1- x} Co _{x})₂As₂ im Substitutionskonzentrationsbereich zwischen $0,03 < x < 0,13$ nachweisen. Im unterdotierten Bereich $0,03 < x < 0,06$ koexistiert die antiferromagnetische Ordnung mit der supraleitenden Phase [200–202]. Diese Koexistenz von Antiferromagnetismus und Supraleitung kann Rechnungen zufolge nur existieren, wenn die Cooper-Paarbildung unkonventionell, das heißt nicht mittels Phononen, ist und sich das Vorzeichen der Phase der makroskopischen Wellenfunktion abhängig von den Elektronenbändern ändert [203]. Generell ist Supraleitung durch Dotierung an allen Gitterplätzen in BaFe₂As₂ zu erreichen, die Co-Dotierung stellt nur die bekannteste Methode dar. So ist zum Beispiel mit K oder Rb an der Ba-Position [86, 204] oder mit P an der As-Position [205] Supraleitung zu erzielen. Sogar die isovalente Dotierung von Ru an der Fe-Stelle im Gitter führt zu Supraleitung [206].

Da BaFe₂As₂ Bestandteil so vieler Untersuchungen ist, eignet sich dieses Material hervorragend, um subtile Phänomene näher zu beleuchten, die erst unter Ausschluss aller bekannten Eigenschaften sichtbar werden. Im Näheren ist das zum Beispiel der strukturelle Phasenübergang von der tetragonalen Phase mit vierzähliger Rotationssymmetrie (C_4) in eine orthorhombische Phase mit zweizähliger Rotationssymmetrie (C_2). Simultan mit der Strukturverzerrung spalten an der Fermienergie [207–209] die Orbitale d_{yz} und d_{xz} um bis zu 80 meV auf [97], dargestellt in Abb. 2.2.8(a). Bei etwas tieferer Temperatur bildet sich eine antiferromagnetische SDW [196]. Wie im Abschnitt 2.2.2. des Grundlagenkapitels erwähnt, ist nur durch die gezielte Untersuchung eventueller Fluktuationen oberhalb



(a) Elektronisches Phasendiagramm der Co-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle.

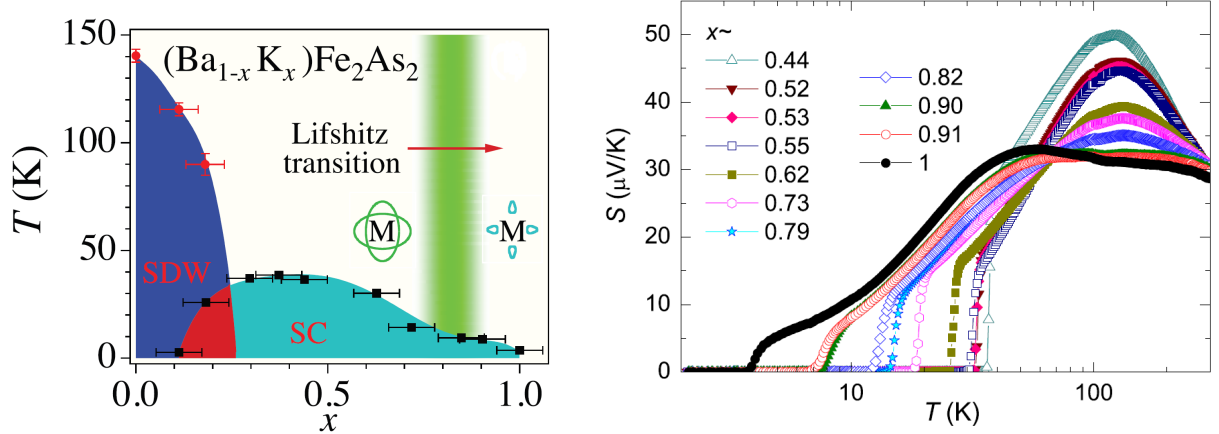


(b) Vergleich der Phasendiagramme von Co und Rh-dotiertem BaFe_2As_2 .

Abbildung 6.0.1.: Elektronisches Phasendiagramm formal elektrondotierter BaFe_2As_2 -Kristalle aus [194].

der Phasenübergänge eine Unterscheidung der primären und sekundären Ordnungsparameter in der nematischen Phase möglich. Die Phasenübergänge müssen dabei zwingend zweiter Art sein, damit die Suszeptibilitäten der Ordnungsparameter schon oberhalb der Phasenübergänge ansteigen. Das ist für den Strukturübergang in dotiertem BaFe_2As_2 erfüllt, genauso wie auch im undotierten BaFe_2As_2 , in dem T_S zweiter Art, T_N aber erster Art ist [210]. Diese Fluktuationen sind entweder direkt als Messsignal, wie zum Beispiel die Spinfluktuationen im $1/T_1T$ NMR-Signal [211], oder indirekt als Anisotropie von zum Beispiel Transportkoeffizienten oberhalb T_S messbar [106, 107].

Zuerst werden die Messergebnisse des spezifischen Widerstands von einkristallinem Rb-dotierten BaFe_2As_2 analysiert und aus den gewonnenen Daten ein Phasendiagramm erstellt. Anders als in einer vorangegangenen Arbeit [204] sind diese Kristalle, durch den Herstellungsprozess nicht mit Sn-Fluss verunreinigt, und stellen eine verlässlichere Quelle zur Analyse des Phasendiagramms unter Lochdotierung dar. Zusätzlich werden Messungen des Hall-Koeffizienten an reinem RbFe_2As_2 mit den Pendants CsFe_2As_2 und KFe_2As_2 verglichen. Diese Verbindungen sind am überdotierten Ende des Phasendiagramms angesiedelt. Charakterisierungsmessungen am KFe_2As_2 zeigen, dass dieser Kristall außer einer supraleitenden Phase bei $T_c = 3,8$ K keine weiteren Phasenübergänge zeigt [86, 212, 213]. Aus Wärmekapazitätsmessungen an KFe_2As_2 lässt sich ein großer Sommerfeld-Koeffizient von $\gamma \approx 103$ mJ/K mol und aus Magnetisierungsmessungen eine große Pauli-Suszeptibilität von $\chi \approx 4 \cdot 10^{-4}$ extrahieren, die eventuell auf Quasiteilchen mit großer effektiver Masse hinweisen [212]. Der Widerstand verhält sich bei tiefen Temperaturen wie $\rho \propto T^2$, und weist damit klar auf Fermi-Flüssigkeitsverhalten hin [212]. Die mit ARPES gemessene Fermiflä-



(a) Phasendiagramm von K-dotiertem BaFe_2As_2 aus [86] mit schematischen Zeichnungen der Fermifläche um den M -Punkt im optimal und überdotierten Bereich aus [214]. Als Brillouinzone wird die 1-Fe Einheitszelle benutzt.

(b) Seebeck-Koeffizient von überdotiertem $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ in halblogarithmischer Darstellung aus [221]. Das Kreuzen der $S(T)$ -Kurven ab $x = 0,55$ bei ≈ 75 K wird als Hinweis auf die geänderte Fermiflächentopologie am M -Punkt interpretiert.

Abbildung 6.0.2.: Bekannte Eigenschaften der K-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle.

chentopologie von KFe_2As_2 , weicht stark von der von optimal K-dotiertem BaFe_2As_2 ab [214, 215]. Vor allem fehlt das sonst am M -Punkt beobachtete elektronenartige Band [216]. Diese Beobachtungen werden mit mindestens einem Lifshitz-Übergang erklärt [214, 217]. Das heißt, mit zunehmender Dotierung verschiebt sich mindestens ein Band derart, dass es die Fermienergie nicht mehr kreuzt und damit die Topologie der Fermifläche verändert. Diese Änderung der Fermifläche um den M -Punkt ist schematisch zusammen mit einem Phasendiagramm der K-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle in Abb. 6.0.2(a) dargestellt. Die in Thermokraftexperimenten gemessene Dotierungsabhängigkeit von S (gefunden wurden Änderungsbereiche für $x \approx 0,55$ und $x \approx 0,85$, siehe Abb. 6.0.2(b)) wurde als weiterer Hinweis auf Änderungen der Fermifläche gedeutet. Messungen der Wärmeleitfähigkeit bei sehr tiefen Temperaturen in KFe_2As_2 zeigen ein finites κ/T , das mit Quasiteilchenwärmeleitung erklärt wird [218, 219]. Für $T \rightarrow 0$ können Quasiteilchen nur existieren, wenn die Energielücke Δ der Supraleitung für bestimmte \vec{k} gleich Null ist. Im Zusammenhang mit der geänderten Fermifläche wird d-Wellensupraleitung für KFe_2As_2 vermutet [220]. Im ersten Teil dieses Kapitels soll nun mittels Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen, die eine isovalente Dotierung zu den K-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen darstellen, die Aussagekraft der Ergebnisse hinsichtlich der d-Wellensupraleitung und Quasiteilchen großer effektiver Masse in KFe_2As_2 kritisch überprüft werden.

Im zweiten Teil dieses Kapitels folgen die Ergebnisse und Analysen der Messungen an formal elektrondotiertem $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$. Dabei wird spezielles Augenmerk auf den Einfluss der nematischen Fluktuationen auf die Transportkoeffizienten gelegt. Die Kristal-

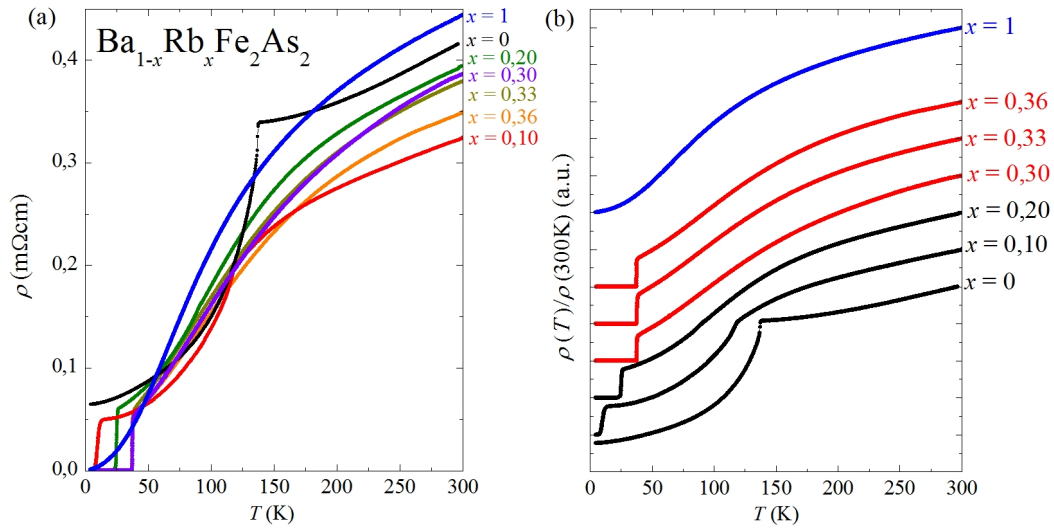


Abbildung 6.1.1.: (a) Spezifischer Widerstand der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle. Die Rb-Dotierung x erstreckt sich von 0 bis 1, was RbFe_2As_2 entspricht. (b) Der spezifische Widerstand, normiert auf Raumtemperatur, ist für bessere Übersichtlichkeit verschoben. Die schwarzen Kurven markieren die unterdotierten Kristalle mit Strukturphasenübergang, die roten Kurven die intermediären Rb-Konzentrationen und die blauen Kurven den RbFe_2As_2 -Kristall.

le, die über das gesamte Phasendiagramm verteilt sind, werden mithilfe des spezifischen Widerstands, des Hall-, Seebeck und Nernst-Effektes sowie mit ihrer Wärmeleitfähigkeit, jeweils im Bereich von 300 K bis 5 K untersucht. Die extreme Sensitivität der Transportkoeffizienten auf Streuprozesse ist hervorragend geeignet, um auch kleinste Veränderungen im Transport der Ladungsträger aufzuzeigen.

6.1. Messungen an Rb-dotiertem BaFe_2As_2

Die untersuchten Einkristalle wurden von Saicharan Aswartham im IFW Dresden unter der Leitung von Sabine Wurmehl hergestellt. Die stöchiometrische Charakterisierung erfolgte mit EDX und die erhaltenen Werte für die Probenzusammensetzung werden im Folgenden verwendet.

6.1.1. Spezifischer Widerstand

Der spezifische Widerstand der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle ist in Abb. 6.1.1(a) dargestellt. Für eine übersichtlichere Darstellung, wurden in Abb. 6.1.1(b) die ρ -Daten normiert. Die leicht zu spaltende Schichtstruktur in diesen Kristallen, kann die Unsicherheit des effektiven geometrischen Faktors, wie in NaFeAs erhöhen. Dadurch ist es nicht möglich, den

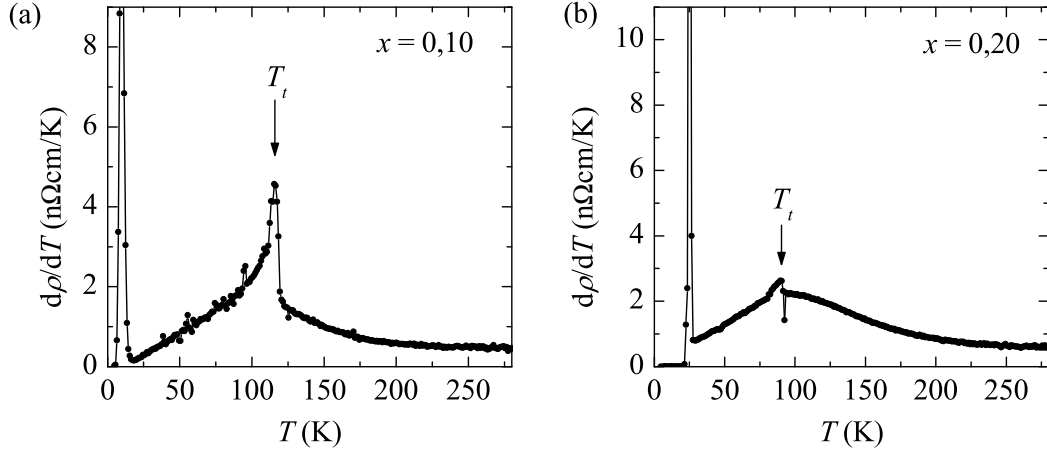
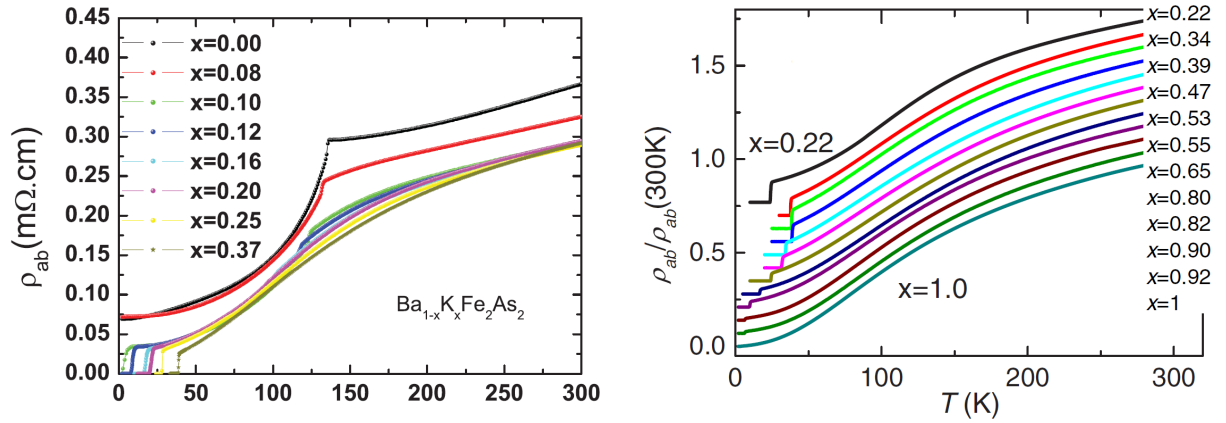


Abbildung 6.1.2.: Erste Ableitung des spezifischen Widerstands der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle mit (a) $x = 0,10$ und (b) $x = 0,20$ Rb. Es zeigen sich Anomalien bei (a) 116 K beziehungsweise (b) 90,3 K.



(a) Spezifischer Widerstand von einkristallinem K-dotiertem BaFe_2As_2 im unterdotierten Bereich aus [222].

(b) Spezifischer Widerstand von einkristallinem K-dotiertem BaFe_2As_2 im überdotierten Bereich aus [223].

Abbildung 6.1.3.: Spezifischer Widerstand von K-dotiertem BaFe_2As_2 .

Trend des Absolutwertes des Widerstandes mit der Rb-Dotierung zu ermitteln. Der spezifische Widerstand aller Verbindungen wird mit sinkender Temperatur kleiner und zeigt Anomalien in den Rb-unterdotierten Verbindungen bis $x = 0,20$. Die Anomalie äußert sich als deutlich messbarer Knick in ρ . Im undotierten BaFe₂As₂ fällt der Widerstand unterhalb der Anomalie extrem zu kleineren Werten ab und strebt gegen ρ_0 . Das ergibt ein Restwiderstandsverhältnis von $RRR \approx 4$. Nähere Analysen von Widerstand und Hall-Effekt folgen im zweiten Teil dieses Kapitels über Rh-dotiertes BaFe₂As₂.

Zur Bestimmung der Temperatur T_t der Anomalie eignet sich die Ableitung von ρ , dargestellt in Abb. 6.1.2. Eine zweite Anomalie bei leicht tieferen Temperaturen, wie in K-dotiertem BaFe₂As₂ [224], lässt sich in den Daten nicht feststellen. Die Widerstandsmessungen deuten daraufhin, dass der Phasenübergang in Rb-dotiertem BaFe₂As₂ nicht aufgespalten ist. Die supraleitenden Übergänge der unterdotierten Verbindungen $x = 0,10$ und $x = 0,20$ sind recht breit, während sie in den höher Rb-dotierten Kristallen scharf sind. Nähere Erläuterungen folgen im nächsten Abschnitt zur Magnetisierung.

Im direkten Vergleich mit K-dotierten Widerstandsdaten an einkristallinen Verbindungen [222, 223, 225, 226], siehe Abb. 6.1.3, und polykristallinen Verbindungen [227] offenbart sich, dass die Absolutwerte der einkristallinen Verbindungen im unterdotierten Bereich von K- wie auch Rb-dotierten Kristallen vergleichbar sind. Die polykristallinen Verbindungen haben dagegen einen um Faktor zwei größeren Absolutwert. Im Gegensatz zu Na_{1- δ} Fe_{1- x} Rh _{x} As ist der Bereich, in dem sich der Absolutwert mit der Dotierung ändert, sehr begrenzt. Das lässt darauf schließen, dass sich die BaFe₂As₂-Kristalle, trotz gleicher Morphologie weniger leicht spalten lassen. Der Temperaturverlauf aller veröffentlichten Daten an Einkristallen [222, 223, 225, 226] ist vergleichbar. Anomalien treten lediglich am Phasenübergang und an der kritischen Temperatur der Supraleitung auf.

RbFe₂As₂ ist eine stark lochdotierte, stöchiometrisch reine 122-FeAs-Verbindung, in der das gesamte Ba durch Rb ersetzt wurde. Der spezifische Widerstand dieses Kristalls ist einzeln in Abb. 6.1.4(a) gezeigt. Abb. 6.1.4(b) zeigt den Tieftemperaturbereich und den supraleitenden Übergang bei $T_c = (2,95 \pm 0,15)$ K, vergleichbar mit dem publizierten Wert von 2,6 K in polykristallinem RbFe₂As₂ [228]. Das heißt, im Gegensatz zu BaFe₂As₂ ist RbFe₂As₂ ein Supraleiter. Oberhalb des supraleitenden Übergangs hat der spezifische Widerstand ρ ein quadratisches Temperaturverhalten, das sich durch die Formel beschreiben lässt: $\rho = 6,33 \cdot 10^{-4} \text{ m}\Omega\text{cm} + 2,957 \cdot 10^{-5} \text{ m}\Omega\text{cm/K}^2 \cdot T^2$. Aus diesem Wert für den Restwiderstand ρ_0 ergibt sich das enorm hohe Restwiderstandsverhältnis $RRR = \rho(300 \text{ K})/\rho_0 \approx 700$. Ähnlich hohe Werte ergeben sich für KFe₂As₂ [212, 213] und für CsFe₂As₂ [229]. Oberhalb von ≈ 55 K weicht ρ vom T^2 -Verhalten ab und steigt bei höheren Temperaturen immer schwächer an. RbFe₂As₂ zeigt durch das T^2 -Verhalten eindeutig Fermi-Flüssigkeitsverhalten und zeigt keine Hinweise auf Anomalien bei höheren

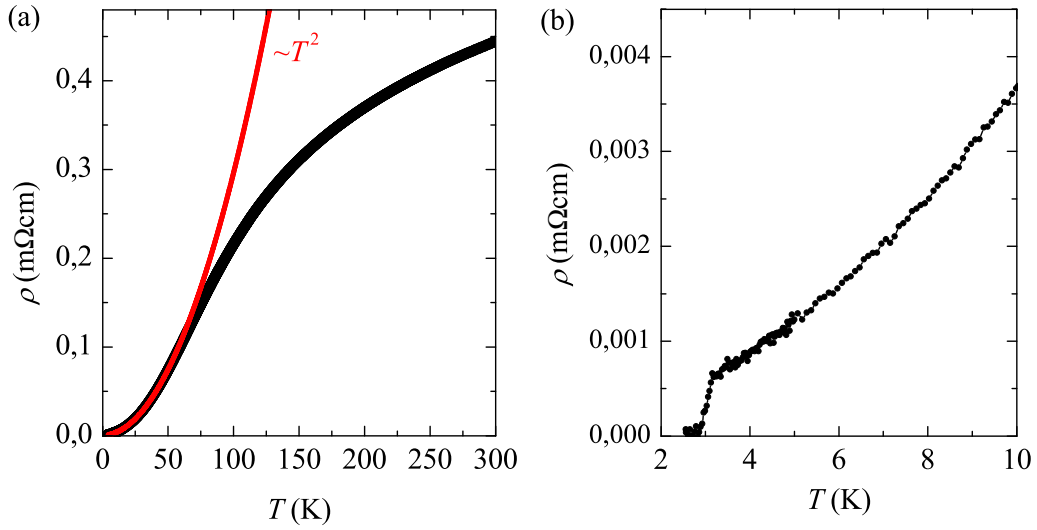


Abbildung 6.1.4.: (a) Spezifischer Widerstand von RbFe₂As₂ mit einem quadratischen Tieftemperaturfit. (b) Temperaturbereich um T_c von RbFe₂As₂.

Temperaturen. Es gibt scheinbar keinen strukturellen oder magnetischen Phasenübergang.

6.1.2. Magnetisierung

Für die nähere Untersuchung des supraleitenden Phasenübergangs wurde die magnetische Suszeptibilität χ gemessen. Die Aufspaltung der χ -Kurven im Nullfeld und der im Feld abgekühlten Kristalle wird Abb. 6.1.5(a) analysiert. Die Temperaturen, an denen die Aufspaltung beginnt, stimmen gut mit der Temperatur überein, an der der Widerstand gegen Null strebt (vgl. Phasendiagramm in Abb. 6.1.8). Der supraleitende Übergang in den unterdotierten Kristallen mit $x = 0,1$ und $x = 0,2$ ist mit mehr als 8 K recht breit. Gleichzeitig sind die Anomalien an T_t im Widerstand scharf ausgeprägt, sodass nicht von Inhomogenitäten der Stöchiometrie auszugehen ist. Im Gegensatz zu den unterdotierten Kristallen sind die supraleitenden Übergänge in den Kristallen mit etwa $x \approx 0,3$ scharf ausgeprägt.

Das Signal von $4\pi\chi_V$ unter Feldabkühlbedingungen der $x = 0,36$ -Rb-dotierten Verbindung zeigt ein paramagnetisches Signal. Das könnte ein Hinweis auf den Wohleben-Effekt sein, der in Supraleitern mit Korngrenzen auftritt. Zwischen diesen Körnern kann es zur negativen Josephson-Kopplung (π -Kontakt) und damit zur spontanen Flussschlauchbildung mit Ausrichtung parallel zum angelegten Magnetfeld kommen [63]. Grundvoraussetzung für diesen Effekt sind Korngrenzen im Material, die eigentlich nur in Polykristallen und nicht in Einkristallen auftauchen. Es steht dadurch zu vermuten, dass die $x = 0,36$ -Verbindung kein reiner Einkristall ist. Trotzdem können die Übergangstemperaturen für

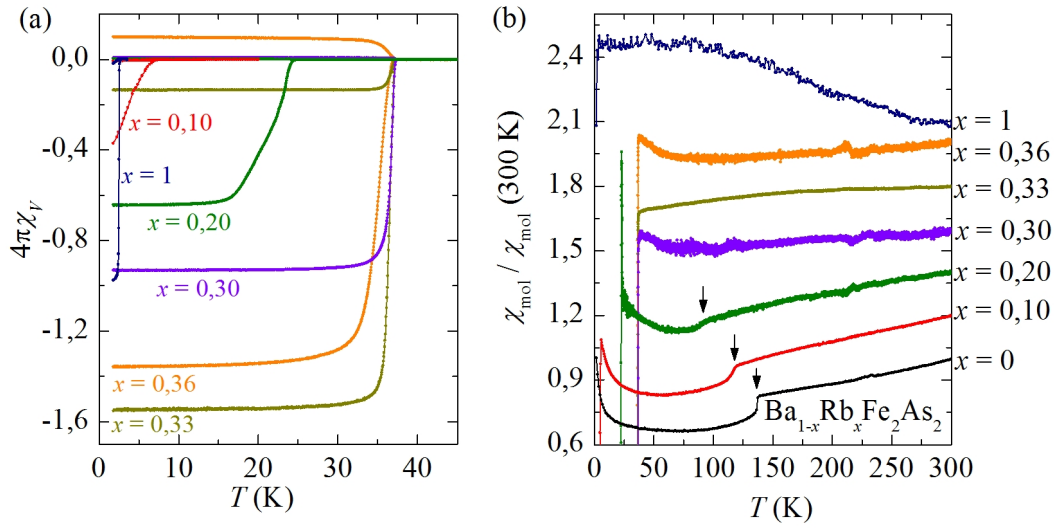
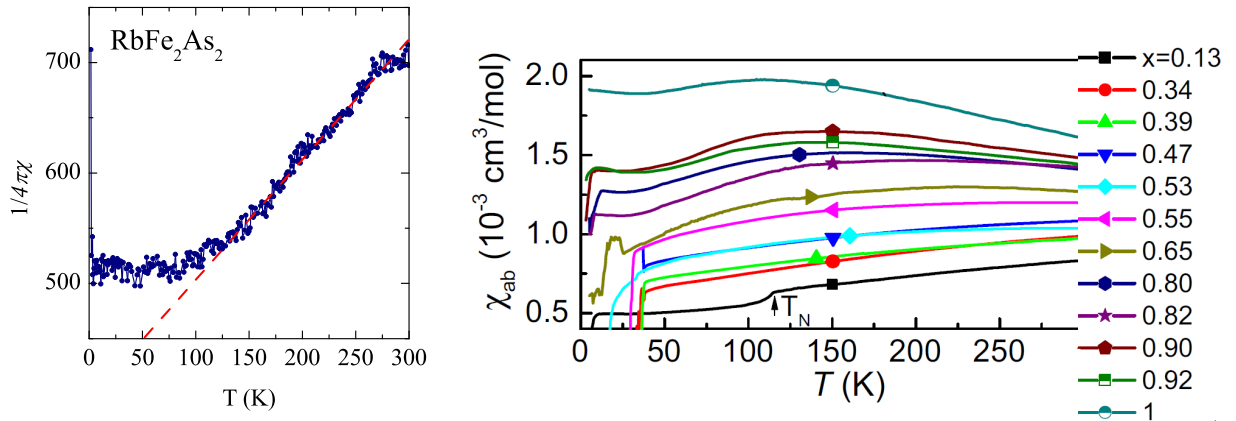


Abbildung 6.1.5.: (a) Magnetische Suszeptibilität der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle, gemessen unter Feld- und Nullfeldabkühlbedingungen mit dem Feld 2 mT parallel zur ab -Ebene. T_c wird als die Temperatur an der die beiden Kurven aufspalten bestimmt. Der Fehler der Masse ist durch die sehr kleinen Kristalle recht groß. Dadurch sättigen die ZFC Kurven nicht bei -1 . (b) Normierte und verschobene Suszeptibilität in der normalleitenden Phase im Feld von 1 T. Die Anomalien sind mit einem Pfeil markiert. Messungen durchgeführt von Saicharan Aswartham.

die weitere Betrachtung verwendet werden, da der Phasenübergang scharf ist und so keine stöchiometrischen Unreinheiten zu vermuten sind.

Für die Untersuchung des Phasenübergangs oberhalb der Supraleitung sind die Daten der magnetischen Suszeptibilität in der normalleitenden Phase im Feld von 1 T in Abb. 6.1.5(b) gezeigt. Das undotierte BaFe_2As_2 , wie auch die Rb-unterdotierten Kristalle, zeigen eine klare Anomalie an nahezu der gleichen Temperatur, an der auch der Widerstand eine Anomalie aufweist. Die Übereinstimmung der Temperaturen der Anomalien kann als Hinweis, dass es sich bei dieser Anomalie um die Phasenübergangstemperatur in eine magnetisch geordnete Phase in den Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen handelt, gedeutet werden. Die Anomalie in den Daten zwischen etwa 200 K und 225 K, die in einigen Messungen auffällt, und sich mit steigender Rb-Dotierung nicht ändert, ist ein Artefakt der Messung und keine intrinsische Eigenschaft der Kristalle.

Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität mit einem positiven Anstieg oberhalb des magnetischen Übergangs und einer breiten Senke unterhalb ähnelt dem der K-dotierten BaFe_2As_2 -Polykristalle [230]. Das Ansteigen von χ mit fallender Temperatur bei tiefen Temperaturen deutet auf ein paramagnetisches Moment hin, das zum Beispiel von geringen Fe-Unreinheiten stammen kann. In reinem RbFe_2As_2 steigt die magnetische



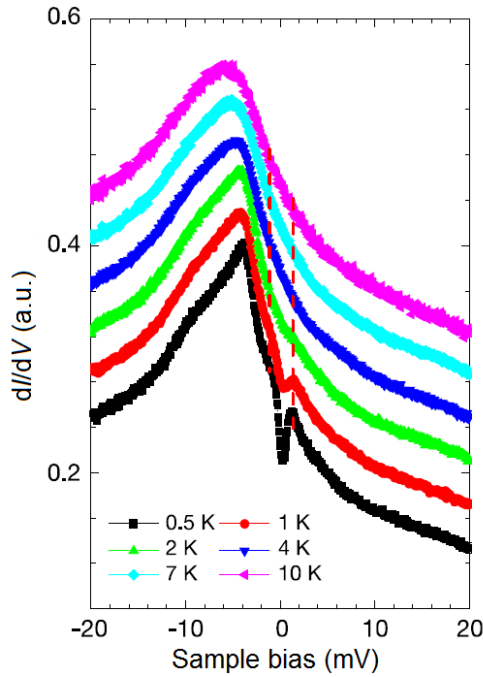
(a) Inverse Suszeptibilität von RbFe_2As_2 . Die rot gestrichelte Gerade wurde eingezeichnet um das Curie-Weiß-Verhalten zu unterstreichen. (b) Suszeptibilitätsdaten von K-dotierten BaFe_2As_2 -Einkristallen aus [173]. Die Anomalie an T_N ist mit einem Pfeil markiert. Der Anstieg von χ wird bei hohen Temperaturen mit steigender Dotierung schwächer.

Abbildung 6.1.6.: Suszeptibilitätsdaten der formal lochdotierten BaFe_2As_2 -Kristalle.

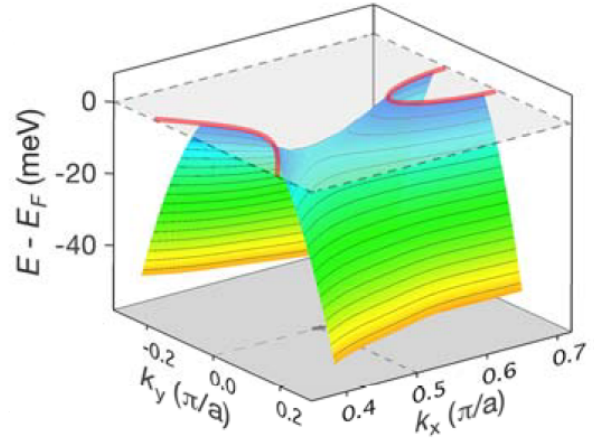
Suszeptibilität kontinuierlich mit fallender Temperatur an und ist unterhalb von ≈ 100 K etwa konstant. Es lässt sich kein magnetischer Phasenübergang beobachten. Diese Aussage wird auch durch Nullfeld- μSR -Experimenten an RbFe_2As_2 -Polykristallen unterstützt [231]. Der Temperaturverlauf der magnetischen Suszeptibilität von RbFe_2As_2 ähnelt qualitativ dem von KFe_2As_2 , mit einem breiten Maximum um ≈ 100 K [173, 212]. Der Hochtemperaturbereich von $1/\chi$ in KFe_2As_2 und RbFe_2As_2 , siehe Abb. 6.1.6(a), zeigt lineares Curie-Weiß-Verhalten.

Für K-dotierte BaFe_2As_2 -Kristalle existieren Messungen der Suszeptibilität für einen großen K-Konzentrationsbereich, siehe Abb. 6.1.6(b). Der Trend der Suszeptibilität, dass sich der positive Anstieg oberhalb der Phasenübergangstemperatur mit steigender Rb- oder K-Dotierung abschwächt und für starke formale Lochdotierung negativ ist, spiegelt sich in den hier untersuchten Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen klar wider [173]. Der positive Anstieg von χ in den $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristallen und in LaFeAsO [170] ist somit kein allgemeines Temperaturverhalten für das gesamte Phasendiagramm aller FeAs-Supraleiter.

Zur Erklärung dieses Verhaltens existieren verschiedene Ansätze. Das lineare Curie-Weiß-Verhalten in Rb- und KFe_2As_2 könnte von starken antiferromagnetischen Spinfluktuationen stammen, auf die auch ein starker Anstieg der NMR $1/T_1$ Spin-Gitter-Relaxationszeit in KFe_2As_2 hinweist [232, 233]. Eine mögliche Erklärung für das breite Maximum oder nahezu temperaturunabhängige χ bei ≈ 100 K liefert Ref. [173] für KFe_2As_2 . Für diese Kristalle wird ein großer Sommerfeld-Koeffizient gemessen, der als eine Verbindung zu Schwerfermionenverbindungen interpretiert wird [212, 234, 235]. Anders ausgedrückt werden die Daten von KFe_2As_2 in der Weise gedeutet, dass sich dieses Material in der Nä-



(a) dI/dV Spektrum in Abhängigkeit der Temperatur. Unterhalb von ≈ 2 K öffnet sich die supraleitende Energielücke. Knapp unterhalb E_F ist das Extremum in der Zustandsdichte sichtbar.



(b) Dreidimensionales Modell des Sattelpunktes knapp unterhalb der Fermienergie genau in der Mitte zwischen dem Γ und M -Punkt in der Brillouinzone.

Abbildung 6.1.7.: Rastertunnelspektroskopiedaten von KFe_2As_2 aus [238].

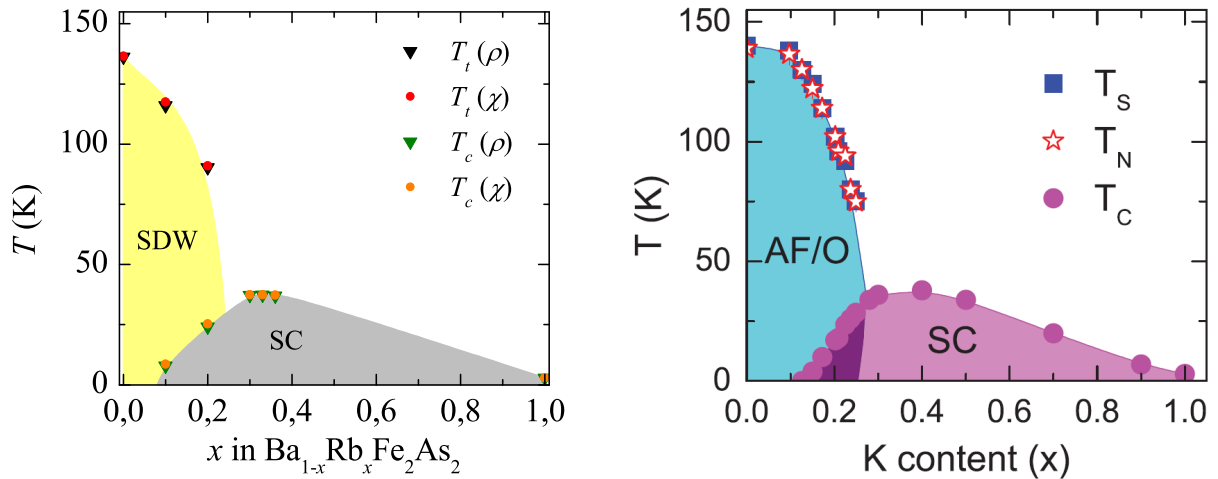
he eines orbitalsensitiven Mott-Übergangs befindet, also dass Teile der Fermifläche so stark korreliert sind, dass die zugehörigen Ladungsträger lokalisieren und über Wechselwirkung mit den anderen Orbitalen die Massen der restlichen Ladungsträger erhöhen. Dies hat einen Zustand lokalisierter Ladungsträger vor dem Hintergrund itineranter Ladungsträger zur Folge. In solchen Materialien mit Elektronen mit großer effektiver Masse und lokalen Momenten wird die Suszeptibilität modellhaft als aus drei Summanden zusammengesetzt beschrieben [236, 237]. Der erste Summand stellt die Spins der Leitungselektronen dar, der bei hohen Temperaturen als temperaturunabhängige Pauli-Suszeptibilität gegeben ist. Der zweite Summand ist aus den Spins lokaler Momente zusammengesetzt, die ein Curie-Weiß-Suszeptibilitätsverhalten haben. Der dritte Summand beschreibt die Hybridisierung der lokalisierten und itineranten Elektronen [173]. Das Maximum in χ würde genau dann entstehen, wenn bei hohen Temperaturen die Suszeptibilität der lokalen Momente dominieren und unterhalb einer Schwelltemperatur, die das Maximum markiert, die Kopplung des Gitters lokaler Momente zum Hintergrund der Leitungselektronen signifikant wichtiger würde.

Ein anderer Erklärungsansatz basiert auf dem Einfluss einer van-Hove-Singularität unterhalb der Fermienergie auf die physikalischen Eigenschaften, wie schon im Kapitel über

NaFeAs erläutert. Tatsächlich lies sich eine solche van-Hove-Singularität in KFe_2As_2 mit STM-Messungen nachweisen [238], siehe dazu Abb. 6.1.7. Da diese hohe Zustandsdichte nur knapp unterhalb der Fermienergie liegt, sollte das Maximum in χ (vergleiche Abb. 5.3.2) nach LDA+DMFT-Rechnungen [179] zu tiefen Temperaturen verschoben sein. Das durch die van-Hove-Singularität hervorgerufene Maximum in χ müsste demnach in KFe_2As_2 , wie auch RbFe_2As_2 , bei ≈ 100 K liegen, sodass für höhere Temperaturen ein negativer Anstieg von χ zu beobachten ist. Gleichzeitig könnte eine divergierende Zustandsdichte auf natürliche Weise den Anstieg des Sommerfeld-Koeffizienten erklären, da dieser nicht nur direkt proportional zur effektiven Masse der Ladungsträger, sondern auch zu ihrer Anzahl ist. Eine knapp unterhalb von E_F liegende van-Hove-Singularität kann in großer Zahl Ladungsträger beisteuern und somit den Sommerfeld-Koeffizienten im Vergleich zu BaFe_2As_2 erhöhen. In diesem Szenario müsste durch die Dotierung von BaFe_2As_2 mit K oder Rb, die van-Hove-Singularität ihren berechneten Abstand zu E_F von etwa 100 meV im BaFe_2As_2 um den Faktor 10 verkleinern, was durch entsprechende Spektroskopiemessungen überprüft werden sollte.

6.1.3. Phasendiagramm

Aus den gewonnenen Phasenübergangstemperaturen lässt sich ein elektronisches Phasendiagramm für $\text{Ba}_{1-x}\text{Rb}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ konstruieren (siehe Abb. 6.1.8(a)). Im Vergleich mit dem Phasendiagramm der K-dotierten BaFe_2As_2 -Verbindungen [230, 239], vergleiche dazu Abb. 6.0.2(a) und Abb. 6.1.8(b), zeigt sich, dass das Phasendiagramm im Bereich bis $x = 0,36$ quasi identisch ist. Die antiferromagnetische Phase wird mit steigender Dotierung von Rb und K stark unterdrückt. Für Rb-Dotierung hat der Kristall mit $x = 0,1$ schon einen supraleitenden Phasenübergang bei knapp 8 K, während im K-dotierten System die Supraleitung erst bei $x = 0,1$ einsetzt. Im Rb-dotierten System ist die kritische Übergangstemperatur zur Supraleitung ziemlich konstant zwischen $x = 0,30$ und $x = 0,36$ mit $T_c \approx 37,4$ K. Da die supraleitende Phase in den FeAs-Supraleitern im Phasendiagramm oft eine breite Kuppel ausbildet, ist es recht wahrscheinlich, dass sich im Bereich dieser Rb-Konzentration die maximale Übergangstemperatur zur Supraleitung finden lässt. Tatsächlich liegt auch im K-dotierten BaFe_2As_2 das maximale T_c mit 38 K bei einer nur schwach höheren Temperatur und bei einer ähnlichen K-Konzentration von $x \approx 0,4$. Für die Verbindung am anderen Ende der Rb-dotierten Reihe, nämlich RbFe_2As_2 , gilt eine ähnlich niedrige kritische Übergangstemperatur in den supraleitenden Bereich wie in KFe_2As_2 und CsFe_2As_2 . Dieses niedrige T_c lässt sich mit reduzierten Interbandwechselwirkungen erklären, die aus den nicht mehr vorhandenen elektronartigen Bändern am M -Punkt der Fermifläche resultiert [216].



(a) Elektronisches Phasendiagramm der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle konstruiert aus den Übergangstemperaturen, die aus den Widerstands- und den magnetischen Suszeptibilitätsdaten extrahiert wurden.

(b) Phasendiagramm für den kompletten Substitutionsbereich von K in polykristallinem BaFe_2As_2 aus [230].

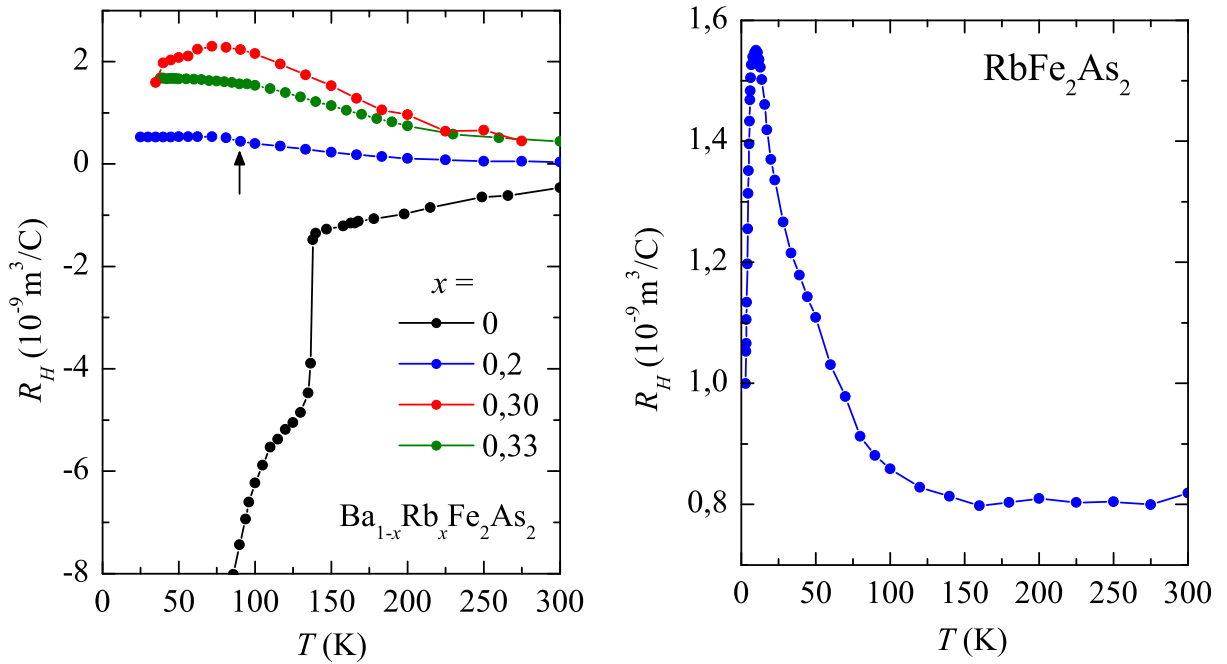
Abbildung 6.1.8.: Phasendiagramm formal lochdotierter BaFe_2As_2 -Kristalle.

Da sich die elektronischen Phasendiagramme in Abb. 6.1.8 so sehr ähneln, kann man vermuten, dass auch die Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle nicht nur einen magnetischen Übergang, sondern gleichzeitig auch einen strukturellen Phasenübergang durchlaufen. Dieser Übergang ist als einzelne Anomalie im Widerstand und auch in der magnetischen Suszeptibilität zu sehen. Andererseits scheint das Phasendiagramm nicht direkt vom Dotieratom selbst sondern vielmehr von der dotierten Ladung abzuhängen.

6.1.4. Hall-Koeffizient

Der Hall-Koeffizient einiger ausgewählter Kristalle ist in Abb. 6.1.9(a) dargestellt. Mit Rb-Dotierung wird R_H im gesamten Temperaturbereich positiv, ein Hinweis darauf, dass Rb-Dotierung tatsächlich einer Lochdotierung entspricht. Mit fallender Temperatur steigt R_H langsam an. Für höhere Rb-Level steigt auch der Absolutwert von R_H weiter.

Das Temperaturverhalten von R_H des $x = 0,20$ unterdotierten Kristalls hat eine schwache, kaum sichtbare Anomalie im Bereich des magnetischen Übergangs, markiert mit einem Pfeil in Abb. 6.1.9(a). Was im starken Gegensatz zu dem Knick von R_H an T_S in den Rh- und Co-dotierten BaFe_2As_2 Verbindungen steht. Ein Vergleich des Hall-Koeffizienten mit K- und Na-dotiertem BaFe_2As_2 bietet sich aufgrund der Ähnlichkeit der Verbindungen an. In K-unterdotiertem BaFe_2As_2 ist der schwache Knick an T_S besser sichtbar, dargestellt im oberen Bereich von Abb. 6.1.10(a). Die Absolutwerte der optimal Rb- wie auch K-dotierten



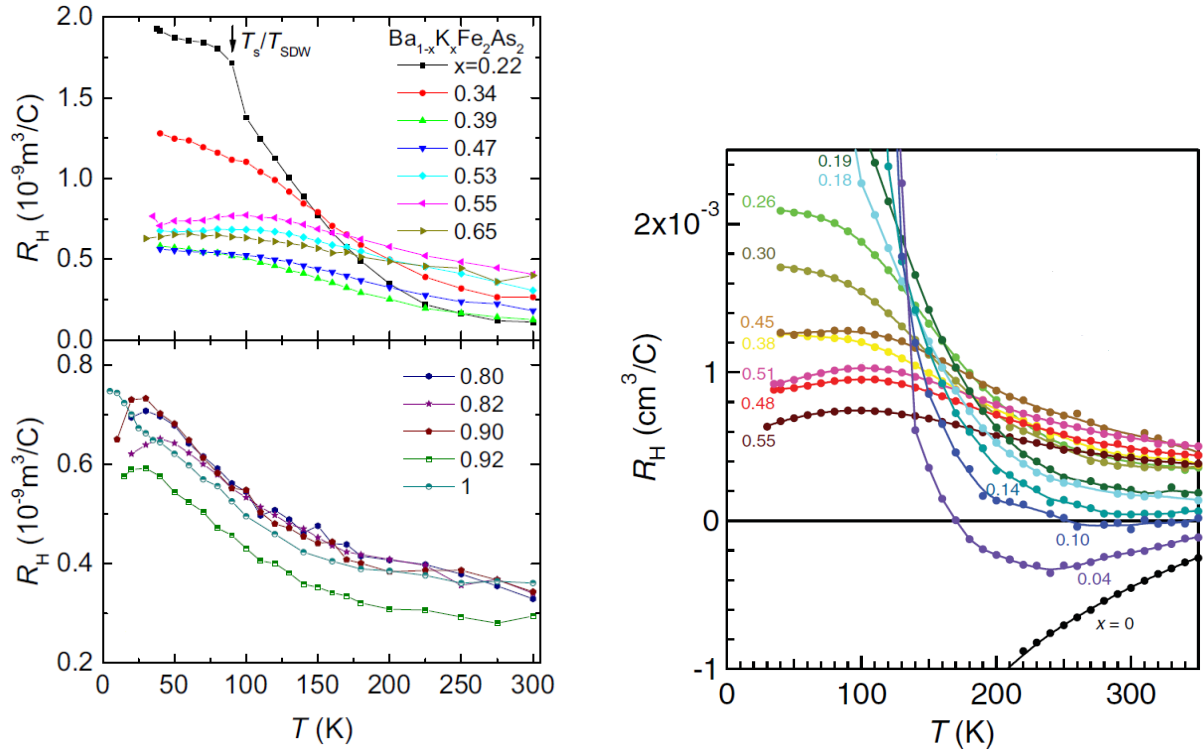
(a) Hall-Koeffizient R_H der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle für 1 T. Der Pfeil markiert die schwache Anomalie in R_H der $x = 0,20$ -Verbindung. Messung an BaFe_2As_2 von Gerd Friemel.

(b) Hall-Koeffizient R_H von RbFe_2As_2 .

Abbildung 6.1.9.: Hall-Koeffizient der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle.

BaFe_2As_2 -Kristalle liegen übereinstimmend im Bereich $1-2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ [23, 173, 240, 242]. Der Hall-Koeffizient an $x = 0,4$ polykristallinem K-dotiertem BaFe_2As_2 [243], genauso wie R_H von $x = 0,4$ Na-dotiertem BaFe_2As_2 [172], hat einen vergleichbaren Temperaturverlauf ohne herausragende Anomalien wie die hier gezeigten Daten von $x = 0,33$ Rb-Dotierung. Mithilfe von ARPES-Daten an nahezu optimal K-dotiertem BaFe_2As_2 lässt sich der Hall-Koeffizient aus der Bandstruktur berechnen [241]. Die erhaltenen Absolutwerte für 300 K und 40 K von R_H stimmen gut mit den gemessenen überein, siehe Abb. 6.1.11. Erklärt wird dieser Anstieg durch die Ausbildung der propellerartigen Fermiflächenstruktur am Rand der Brillouinzone bei fallender Temperatur. Wobei im Gegensatz zur in Abb. 6.0.2(a) für überdotierte Verbindungen gezeigten Fermifläche hier noch eine kleine elektronenartige Fermifläche in der Mitte der Propellerstruktur zu beobachten ist, schematisch dargestellt in Abb. 6.1.11. Das geänderte Vorzeichen des Hall-Koeffizienten unter Rb-Dotierung ähnelt dem Verhalten von K-Dotierung in BaFe_2As_2 , hier wechselt R_H sein Vorzeichen von negativ zu positiv schon für $x = 0,1$ (siehe Abb. 6.1.10(b)).

Im Weiteren folgt die Analyse des Hall-Koeffizienten von RbFe_2As_2 . In dieser Verbindung wurde das gesamte Ba durch Rb ersetzt. Die Messwerte von R_H sind in Abb. 6.1.9(b) dargestellt. Der Absolutwert des Hall-Koeffizienten bei 300 K liegt im selben Bereich, aber



(a) R_H von K-dotiertem BaFe_2As_2 aus [173]. Der Pfeil markiert den Phasenübergang in der $x = 0,22$ dotierten Verbindung.

(b) R_H der K-unterdotierten Kristalle aus [240]. Dargestellt ist der Bereich um $R_H = 0$. Das Vorzeichen von R_H ändert sich für etwa $x \approx 0,1$.

Abbildung 6.1.10.: Hall-Koeffizient von K-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen.

leicht oberhalb der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle. Dagegen ist der weitere Temperaturverlauf völlig verändert. Unterhalb eines fast konstanten R_H bis ≈ 150 K steigt der Hall-Koeffizient um etwa den Faktor zwei stark an und hat ein Maximum bei ≈ 10 K. Unterhalb dieser Temperatur sinkt R_H nahezu linear mit fallender Temperatur.

Zum Vergleich mit dem RbFe_2As_2 erfolgten isovalente Substitutionen mit K und Cs, die Widerstands und Hall-Koeffizientdaten aller Verbindungen sind in Abb. 6.1.12 dargestellt. Die isovalenten CsFe_2As_2 und KFe_2As_2 verhalten sich bezüglich des Temperaturverhalten von ρ und R_H qualitativ vergleichbar mit RbFe_2As_2 . Dabei ist die Temperatur der Tieftemperaturmaxima in R_H scheinbar vom dotierten Element abhängig. Mit steigendem ionischen Radius sinkt die Temperatur des Maximums von 15 K für K über 10 K für Rb zu 5 K für Cs. Die Widerstandsmessungen der drei Verbindungen zeigen an den Temperaturen der Maxima in R_H keinerlei Anomalien. Daraus wird geschlossen, dass es sich nicht um Phasenübergänge handelt. Interessanterweise zeigt allerdings die Thermokraft von KFe_2As_2 eine schwache Anomalie bei ≈ 15 K, vergleiche Abb. 6.0.2(b).

Vergleicht man die R_H -Daten von KFe_2As_2 mit den publizierten Werten aus den Ref. [173, 240], dargestellt in Abb. 6.1.10, fällt auf, dass das Tieftemperaturmaximum im Absolutwert

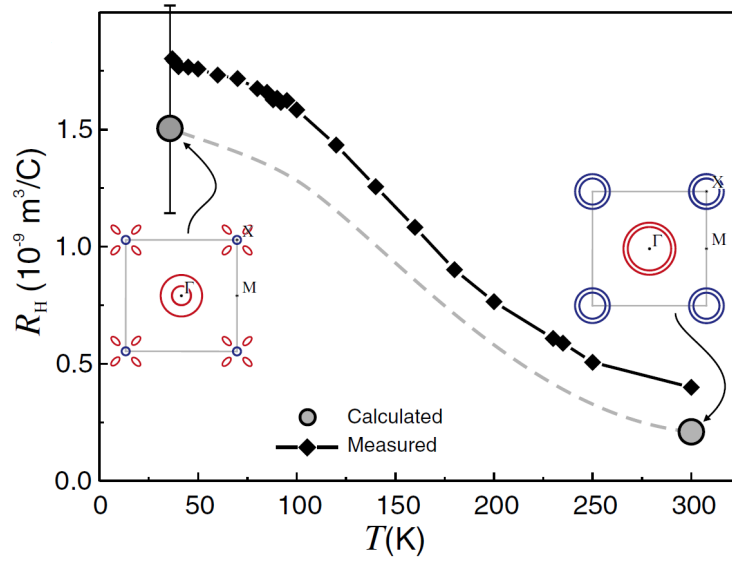


Abbildung 6.1.11.: R_H gemessen an $x = 0,32$ K-dotiertem BaFe_2As_2 (schwarze Rauten). Zusätzlich wurde R_H für zwei Temperaturen berechnet (graue Kreise). Die theoretische vorhergesagte Fermifläche wurde für die Berechnung von R_H bei Raumtemperatur verwendet, für tiefe Temperaturen wurden die mit ARPES gemessenen Daten zur Fermifläche herangezogen. Die jeweils verwendeten Fermiflächen sind schematisch an den R_H -Punkten dargestellt. Daten übernommen aus [241].

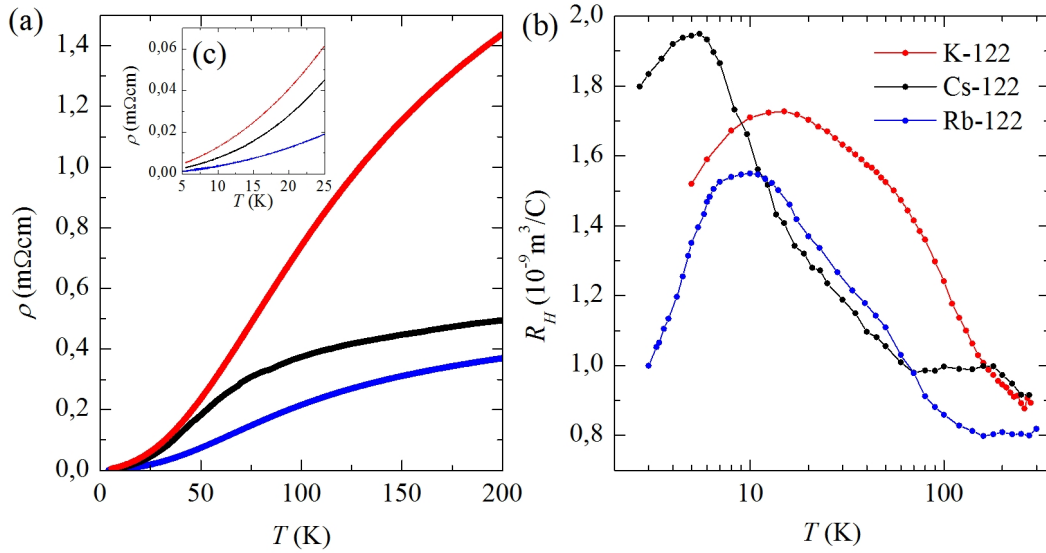


Abbildung 6.1.12.: (a) Spezifischer Widerstand der TFe_2As_2 -Kristalle mit $\text{T} = \text{Rb}, \text{K}$ und Cs . (b) Hall-Koeffizient der vorgenannten Kristalle auf logarithmischer Temperaturskala. Messung von K-122 durchgeführt von Manoj Kumar. (c) Spezifischer Widerstand im Temperaturbereich der R_H Maxima.

von $0,7 - 1,7 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{C}$ stark variiert. Diese Variation ist am ehesten auf die Unsicherheit bei der Messung der Länge des Kristalls parallel zur c -Achse zurückzuführen, da es sich um sehr dünne plattenförmige Kristalle handelt. Unabhängig vom Absolutwert ist das Extremum des Hall-Koeffizienten in den Daten der K-dotierten Verbindungen aus [173] trotzdem sichtbar. Es scheint, dass sich das Maximum mit steigender Dotierung, das heißt höherem K-Gehalt, zu tieferen Temperaturen verschiebt, siehe Abb. 6.1.10(a).

Die veränderte Temperaturabhängigkeit des Hall-Koeffizienten in den TFe₂As₂-Kristallen lässt sich für Temperaturen $T > 20 \text{ K}$ mit der veränderten Fermiflächen-Topologie (siehe Abb. 6.0.2(a)) im Gegensatz zu den nur leicht dotierten K- oder Rb-Kristallen erklären. Wenn aufgrund der veränderten Fermifläche die Anzahl, der am elektrischen Transport beteiligten Ladungsträger, variiert, wird das einen Einfluss auf R_H haben. Zusätzlich kann die in KFe₂As₂ kürzlich nachgewiesene van-Hove-Singularität [238], dargestellt in Abb. 6.1.7, den Transport beeinflussen. Da sich diese van-Hove-Singularität knapp unterhalb der Fermienergie befindet, wird sie die Zustandsdichte und damit auch die Ladungsträgerdichte temperaturabhängig variieren. Zum Verständnis wird die einfache Abhängigkeit von R_H im Einbandmodell (2.1.27) herangezogen, die klar zeigt, dass R_H mit steigender Zustandsdichte n sinkt. Denkbar ist, dass durch die sinkende Temperatur die thermische Verbreiterung der divergierenden Zustandsdichte abnimmt, sodass ab einer gewissen Temperatur die hohe Ladungsträgerzahl der van-Hove-Singularität nicht mehr zum Transport beitragen kann. Diese Abnahme von n unterhalb einer Schwelltemperatur könnte den Anstieg von R_H mit fallender Temperatur unterhalb von $\approx 100 \text{ K}$ erklären. In einem anderen Szenario verändert sich die Lage der van-Hove-Singularität unterhalb E_F leicht mit fallender Temperatur, sodass durch diesen Effekt eventuell mehr Ladungsträger an der Fermienergie zur Verfügung stehen. Das hieße, dass mit fallender Temperatur n steigt und R_H sinkt. Beide Szenarien können nur eine Flanke des Maximas in R_H erklären. Möglich ist, dass der Effekt in R_H ein Zusammenspiel dieser beiden konkurrierenden Phänomene ist. Um diese Spekulation zu überprüfen, wäre es wichtig, experimentell die Temperaturabhängigkeit der van-Hove-Singularität zu klären.

6.1.5. Diskussion

Die Rb-dotierten BaFe₂As₂-Kristalle zeigen hinsichtlich ihrer essentiellen physikalischen Eigenschaften ein sehr ähnliches Verhalten wie die K-dotierten BaFe₂As₂-Kristalle. Der Widerstand und die magnetische Suszeptibilität sind sensitiv auf den Phasenübergang in die antiferromagnetisch geordnete Phase. Es gibt keine Hinweise auf einen zweiten Phasenübergang, sodass in den Rb-dotierten Kristallen von einem kombinierten strukturellen und magnetischen Phasenübergang ausgegangen werden muss. Die kritische Übergangstempe-

ratur T_c der Supraleitung ist ab einem Rb-Gehalt von $x = 0,1$ nachweisbar und steigt mit steigender Rb-Konzentration bis $T_c = 37,4$ K für $x = 0,36$ an. Für die Verbindung in der Ba komplett mit Rb ausgetauscht wurde, setzt die Supraleitung knapp unterhalb von 3 K ein. Daraus ergibt sich ein elektronisches Phasendiagramm, das typisch für BaFe_2As_2 unter Dotierung ist. Die strukturelle und magnetische Phasenübergangstemperatur wird mit steigender Dotierung immer kleiner, während ab einem gewissen Konzentrationslevel die Supraleitung eintritt. Mit steigender Dotierung kann man die kritische Temperatur der Supraleitung erhöhen, während die strukturelle sowie die magnetische Phase für diese Konzentrationen komplett unterdrückt werden. Für höhere Rb-Konzentrationen scheint T_c wieder kleiner zu werden. Das Phasendiagramm dieser Verbindung ist quasi identisch mit dem von K-dotiertem BaFe_2As_2 .

Für die Hall-Koeffizienten der Rb-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle gilt, dass sie positiv und leicht temperaturabhängig sind. R_H zeigt Anomalien in Bezug auf die sich ausbildenden magnetischen und strukturell anders geordneten Phasen. Diese Anomalien stehen hinsichtlich ihrer schwachen Ausprägung und Größenordnung im starken Gegensatz zu den bisher untersuchten Kristallen. Der Hall-Koeffizient der BaFe_2As_2 -Kristalle, in denen Ba komplett durch ein formal lochdotierendes Element (TFe_2As_2 mit $T = \text{Rb, K und Cs}$) ersetzt wurde, verhält sich extrem temperaturabhängig für kleine Temperaturen $T < 150$ K. Unterhalb dieser Temperatur steigt R_H stark an und hat bei ≈ 10 K ein positives Maximum. Eine Erklärung könnte die van-Hove-Singularität liefern, die sich knapp unterhalb der Fermienergie ausbildet. Der Nachweis für die Herkunft der Temperaturabhängigkeit von R_H der TFe_2As_2 -Kristalle könnte mit einer temperaturabhängigen Berechnung von R_H mit einem realistischen Bandmodell, das aus den veröffentlichten Daten folgt, erbracht werden. Die van-Hove-Singularität ist möglicherweise ebenfalls dafür verantwortlich, dass sich die Energielücke der Supraleitung nicht in allen Zuständen auf der Fermifläche öffnet, was eine natürliche Erklärung für die in Ref. [218, 219] im Wärmetransport gemessenen Quasiteilchen für $T \rightarrow 0$ liefern würde. Allerdings lässt diese Deutung die Interpretation der Wärmeleitfähigkeitsdaten bei tiefen Temperaturen als Quasiteilchen der d-Wellensupraleitung fragwürdig erscheinen.

Insgesamt handelt es sich bei den TFe_2As_2 -Kristallen um Supraleiter mit Fermi-Flüssigkeitsverhalten. Obwohl sie systematisch aus der formal lochdotierten Reihe aus BaFe_2As_2 hervorgehen, haben sie durch den Lifshitz-Übergang bei hohen Dotierkonzentrationen eine veränderte Fermiflächentopologie. Zur Erklärung des Anstiegs der magnetischen Suszeptibilität im paramagnetischen Bereich existieren zwei unterschiedliche Modelle. Eines basiert auf so starker Korrelation der Elektronen, dass es nahezu zu einem orbitalselektiven Mott-Übergang kommt und die Ladungsträger dadurch extrem hohe effektive Massen erhalten. Das andere Modell basiert auf dem universellen Einfluss eines Sattelpunktes in der Band-

dispersion auf die Eigenschaften der FeAs-Supraleiter. In Abhängigkeit des Abstandes des Sattelpunktes von der Fermienergie ergeben sich Wechselwirkungen mit anderen Orbitalen, die ebenfalls zu einem großen Sommerfeld-Koeffizienten führen können. Beide Modelle sind fähig, die magnetische Suszeptibilität zu erklären. An dieser Stelle ist es sinnvoll zu prüfen, ob die Annahmen, die die Modelle treffen, so auch in ähnlichen Verbindungen erfüllt sind. Ob zum Beispiel der Abstand einer angenommenen van-Hove-Singularität von der Fermienergie tatsächlich mit dem Maximum in χ über die verschiedenen Supraleiterklassen variiert, oder ob man durch stärkere Dotierung einen selektiven Mott-Übergang induzieren kann.

6.2. Messungen an Rh-dotiertem BaFe_2As_2

Abb. 6.2.1 zeigt eine Übersicht über die Transportmessungen an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$. Die Rh-dotierten Einkristalle wurden im Ames Laboratory in Iowa in den USA von Sheng Ran unter Leitung von Paul C. Canfield hergestellt. Der undotierte BaFe_2As_2 -Kristall wurde von Seunghyun Khim im IFW Dresden unter Leitung von Sabine Wurmehl angefertigt. Die stöchiometrische Zusammensetzung der Kristalle wurde mit WDX-Messungen untersucht. Diese gemessenen Werte dienen im Folgenden als Grundlage. Die untersuchten Kristalle haben Substitutionsstufen von $x = 0$ bis $x = 0,107$. Zur Sicherheit vor Verunreinigungen und Probenzerfall wurden die Kristalle in einer Argonbox gelagert und kontaktiert. Aufgrund der starken Ähnlichkeit der Rh-dotierten Kristalle zu den Co-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen [115], werden die Daten letzterer mit zur Diskussion herangezogen.

6.2.1. Spezifischer Widerstand und Hall-Effekt

Der spezifische Widerstand der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle ist in Abb. 6.2.1(a) dargestellt und zeigt in allen Fällen metallisches Verhalten. Das heißt, in der tetragonalen Phase fällt der Widerstand mit fallender Temperatur in allen Verbindungen. Die Daten sind in Absolutwert und Temperaturverhalten vergleichbar mit Co-dotierten BaFe_2As_2 [82, 245]. Er stimmt auch mit Widerstandsmessungen an den gleichen Rh-dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen, die von einer anderen Gruppe durchgeführt wurden überein [115]. Der Strukturübergang ist in den Widerstandsmessungen als scharfer Knick deutlich sichtbar. Im Gegensatz zum undotierten BaFe_2As_2 steigt der Widerstand in der unterdotierten Verbindung mit $x = 0,040$ nach Durchgang von T_S mit fallender Temperatur an, flacht ab dem Durchgang von T_N ab und zeigt dann deutlich den supraleitenden Übergang. Die höher dotierten Proben zeigen keine Anzeichen von Anomalien oberhalb von T_c .

Zur Bestimmung der Übergangstemperaturen des Strukturübergangs und der magneti-

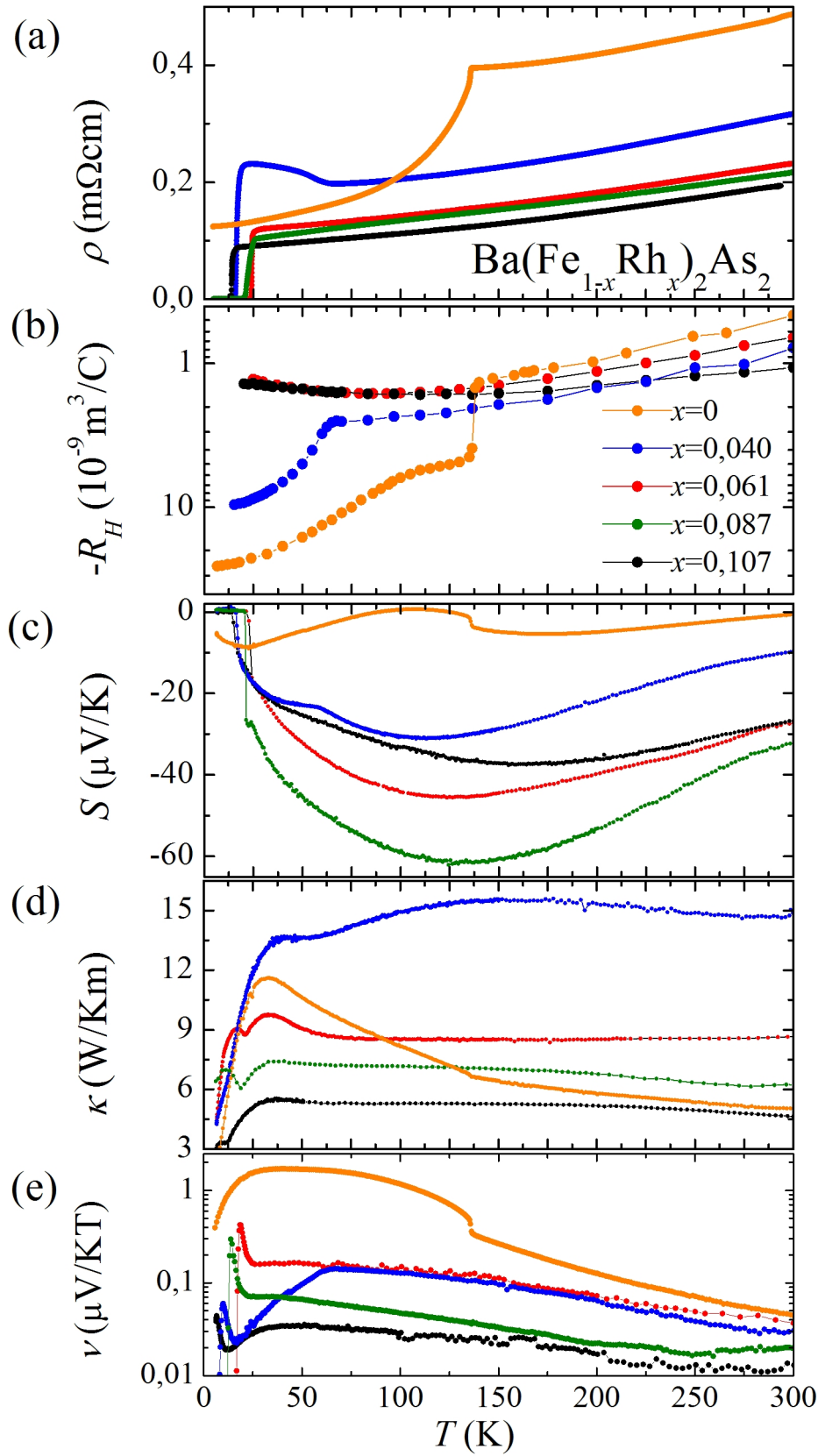


Abbildung 6.2.1.: Transportkoeffizienten an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ für die Dotierstufen $x = 0; 0,040; 0,061; 0,087$ und $0,107$. (a) Spezifischer Widerstand (b) Hall-Koeffizient für 1 T in negativer semilogarithmischer Darstellung (c) Seebeck-Koeffizient (d) Wärmeleitfähigkeit und (e) Nernst-Koeffizient in 14 T in semilogarithmischer Darstellung.

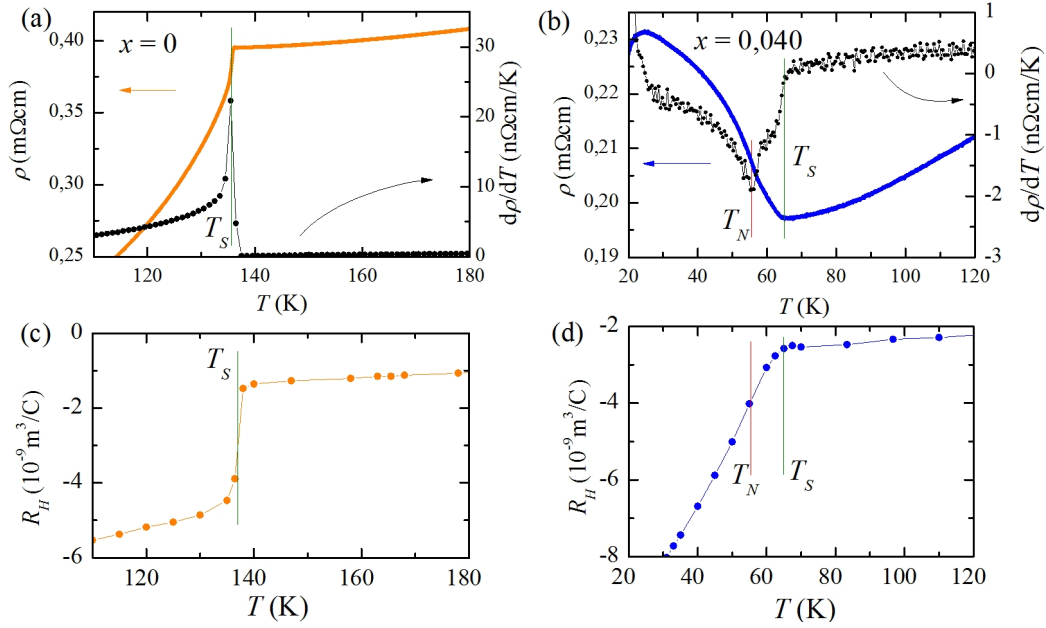


Abbildung 6.2.2.: (a) Widerstand und Ableitung des Widerstands von BaFe_2As_2 . (b) Widerstand und Ableitung des Widerstands von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ mit $x = 0,040$. (c) Hall Koeffizient von BaFe_2As_2 in 1 T im gleichen Temperaturbereich, aus [244]. (d) Hall Koeffizient von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ mit $x = 0,040$ im gleichen Temperaturbereich. Die extrahierten Übergangstemperaturen für T_S und T_N sind als senkrechte Linien eingezeichnet.

schen Ordnung eignet sich die Ableitung des Widerstandes nach der Temperatur $d\rho/dT$. Diese ist in Abb. 6.2.2(a) und (b) für die undotierte und die unterdotierte Verbindung dargestellt. Der Hall-Koeffizient ist, wie im Kapitel über NaFeAs erklärt, ebenfalls sensitiv auf den Strukturübergang (siehe Abb. 6.2.2(c) und (d)). Für BaFe_2As_2 erhält man $T_S = 136$ K und für die mit $x = 0,040$ Rh-dotierte Verbindung ergibt sich $T_S = 65$ K und $T_N = 55,5$ K.

Im Zusammenhang mit dem spezifischen Widerstand ist die Betrachtung des Hall-Koeffizienten R_H sinnvoll. In Abb. 6.2.1(b) ist R_H dargestellt. Er ist negativ für alle Rh-Konzentrationen und für alle Temperaturen. Daraus ist sofort ersichtlich, dass die Majoritätsladungsträger Elektronen sein müssen. In Abb. 6.2.3(a) sind die Hall-Koeffizienten noch einmal in linearer Darstellung gezeigt, um die Absolutwerte für die hohen Dotierungen besser ablesen zu können. In Abb. 6.2.3(b) ist beispielhaft für $x = 0,040$ der transversale Widerstand ρ_{xy} gegen das Magnetfeld aufgetragen, um den linearen Verlauf desselben in der tetragonalen wie der orthogonalen Phase zu demonstrieren. Im Gegensatz dazu ist $\rho_{xy}(B)$ der undotierten Verbindung in der orthogonalen, magnetisch geordneten Phase nicht linear. Der Hall-Koeffizient ist vom Magnetfeld abhängig [244, 246–248], dargestellt in Abb. 6.2.4(a). Die Nichtlinearität von $\rho_{xy}(B)$ verschwindet mit steigender Dotierung

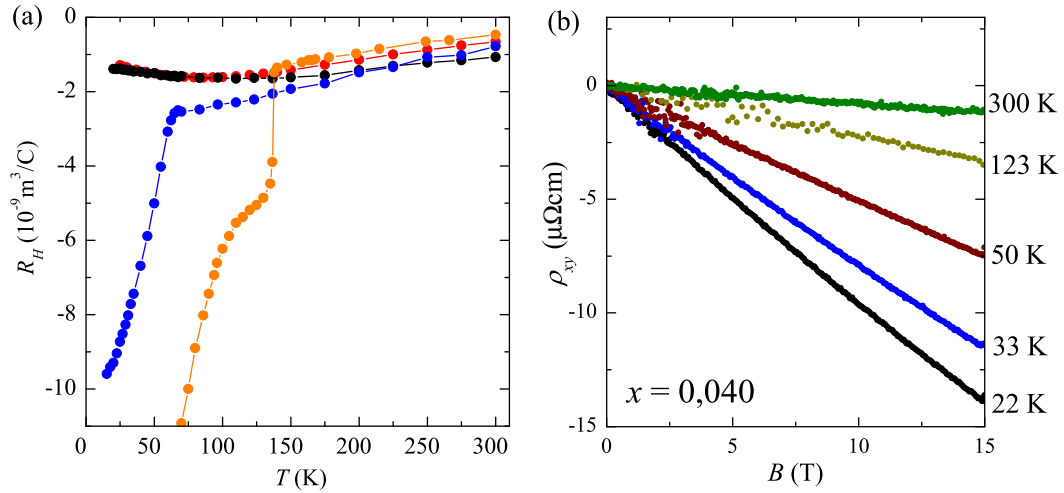
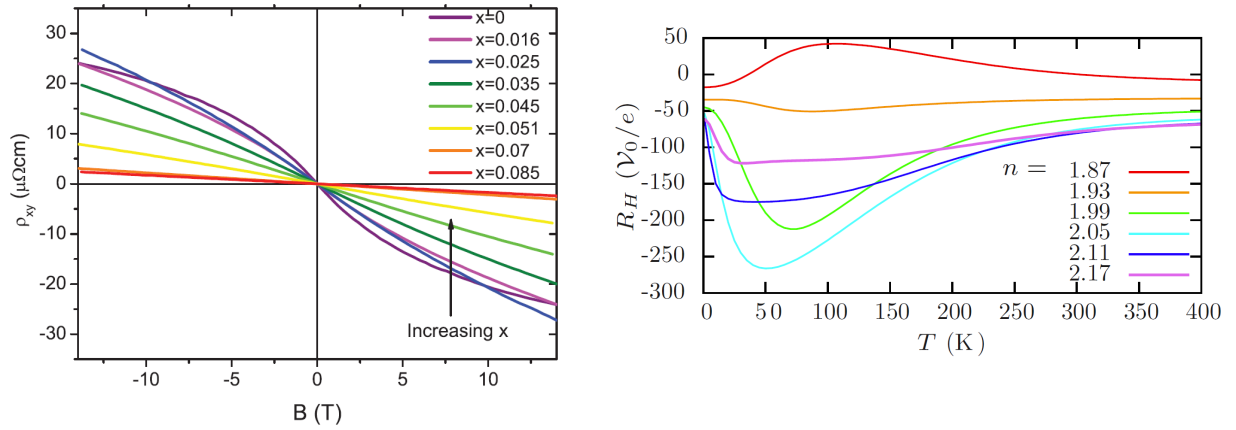


Abbildung 6.2.3.: (a) Hall-Koeffizient der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle. (Messung von R_H des undotierten BaFe_2As_2 von G. Friemel [244].) (b) ρ_{xy} in Abhängigkeit vom Magnetfeld B um die Linearität des Hall-Signals zu demonstrieren, exemplarisch dargestellt für die $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Verbindung mit $x = 0,040$ Rh.

x [246] und ist bereits in der $x = 0,040$ Rh-dotierten Verbindung nicht mehr nachweisbar. In Mehrbandsystemen ist eine Abhängigkeit von ρ_{xy} vom Magnetfeld nichts ungewöhnliches, falls ein beitragendes Band als nicht im Limit schwacher Magnetfelder betrachtet werden kann. Für BaFe_2As_2 scheint das Regime schwacher Magnetfelder schon bei ≈ 1 T zu enden [246, 248]. Die in Abb. 2.2.5 gezeigte lineare Banddispersion in der antiferromagnetisch geordneten Phase [93] ist ein mögliches Anzeichen für einen sogenannten Dirac-Kegel mit eventuell zum Transport beitragenden Dirac-Fermionen. Für die Dirac-Fermionen könnte der Effekt der Rückstreuung durch die Spin-Chiralität des Dirac-Kegels stark unterdrückt sein [249], sodass sie eine sehr große freie Weglänge hätten. Tatsächlich lässt sich in der SDW-Phase von BaFe_2As_2 eine gestiegene Mobilität für Elektronen und Löcher unter der Annahme gleicher Ladungsträgerzahlen nachweisen [248], siehe Abb. 6.2.5. In Ref. [246] wird spekuliert, dass durch das kleine Volumen des Dirac-Kegels auf der Fermifläche [250] und der großen freien Weglänge der Dirac-Fermionen schon mit moderaten Magnetfeldern das Limit schwacher Felder überschritten werden kann, was eine Erklärung für den nichtlinearen Hall-Effekt liefern würde.

Der Absolutwert $|R_H|$ steigt in allen Verbindungen mit fallender Temperatur in der tetragonalen Phase an. In den Verbindungen, die den Strukturübergang durchlaufen, hat $|R_H|$ exakt an T_S einen Knick und steigt dann mit weiter fallender Temperatur extrem um nahezu eine Größenordnung an. Während $|R_H|$ von BaFe_2As_2 unterhalb von T_S noch ein Plateau hat, bis er weiter zu größeren Werten ansteigt, zeigt die $x = 0,040$ dotierte Verbindung kein solches Plateau, sondern $|R_H|$ steigt direkt stark an. Da die anderen un-



(a) Transversaler Widerstand $\rho_{xy}(B)$ für 25 K in Abhängigkeit des Magnetfeldes von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aus [246]. Mit steigendem x verschwindet die Nichtlinearität in $\rho_{xy}(B)$.

(b) Berechneter Hall-Koeffizient in einem phänomenologischen Zweibandmodell aus [60]. $n = 2,08$ steht für die undotierte Verbindung. Höhere n Werte bedeuten formale Elektrondotierung.

Abbildung 6.2.4.: Hall-Effektdaten von Co-dotiertem BaFe_2As_2 .

tersuchten Verbindungen keinen Strukturübergang durchlaufen, gibt es auch keinen Knick und $|R_H|$ wird für tiefe Temperaturen nahezu konstant oder sinkt ganz leicht zu kleineren Werten.

Verglichen mit schon veröffentlichten Messungen von R_H an Co-dotierten BaFe_2As_2 [245, 251, 252] zeigt Rh-dotiertes BaFe_2As_2 die gleichen Absolutwerte und Temperaturverläufe. Rechnungen mithilfe von phänomenologischen Zweibandmodellen mit dominierender Wechselwirkung zwischen den Bändern ergeben qualitativ ähnliche Temperaturverläufe, das heißt ein im gesamten Temperaturbereich negatives R_H und ein Extremum bei ≈ 75 K [60, 253], siehe Abb. 6.2.4(b). Die Interbandwechselwirkungen, respektive Spinfluktuationen, scheinen eine wichtige Rolle in diesen Systemen zu spielen. Durch diese Wechselwirkungen kann man die elektron- und lochartigen Ströme und Relaxationszeiten nicht mehr separat betrachten [253].

Zur weiteren Analyse des Hall-Koeffizienten und des spezifischen Widerstandes ist der Vergleich der Temperaturabhängigkeit des Kotangens des Hall-Winkels $\cot \theta_H$ mit der phänomenologischen Gleichung (2.1.33) sinnvoll (siehe Abb. 6.2.6(a)). Für die Beschreibung des Hallwinkels mit dem Modell $\cot \theta_H = a + bT^\alpha$ ergeben sich die Werte für α , welche in Abb. 6.2.6(a) dargestellt sind. Der Wert für α beträgt 3,5 im undotierten Fall und verringert sich zu kleineren Werten für steigende Rh-Dotierungen. Dabei funktioniert eine Anpassung des T^α -Verhaltens für quasi den gesamten Temperaturbereich. Dies steht im Gegensatz zu dotiertem $\text{Na}_{1-\delta}\text{FeAs}$ und $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [23], in denen das phänomenologische T^α -Verhalten von den Hall-Winkeldaten in einem Temperaturbereich weit oberhalb der Phasenübergänge abweicht. Die Exponenten α wiederum passen sehr systematisch zu

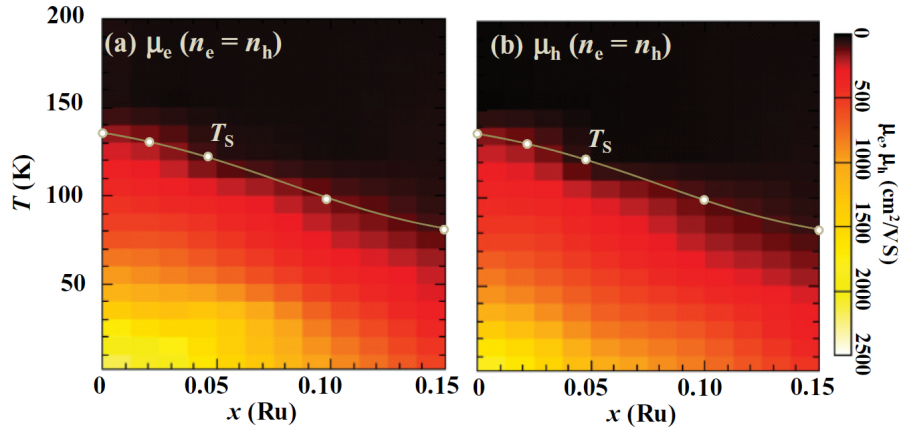
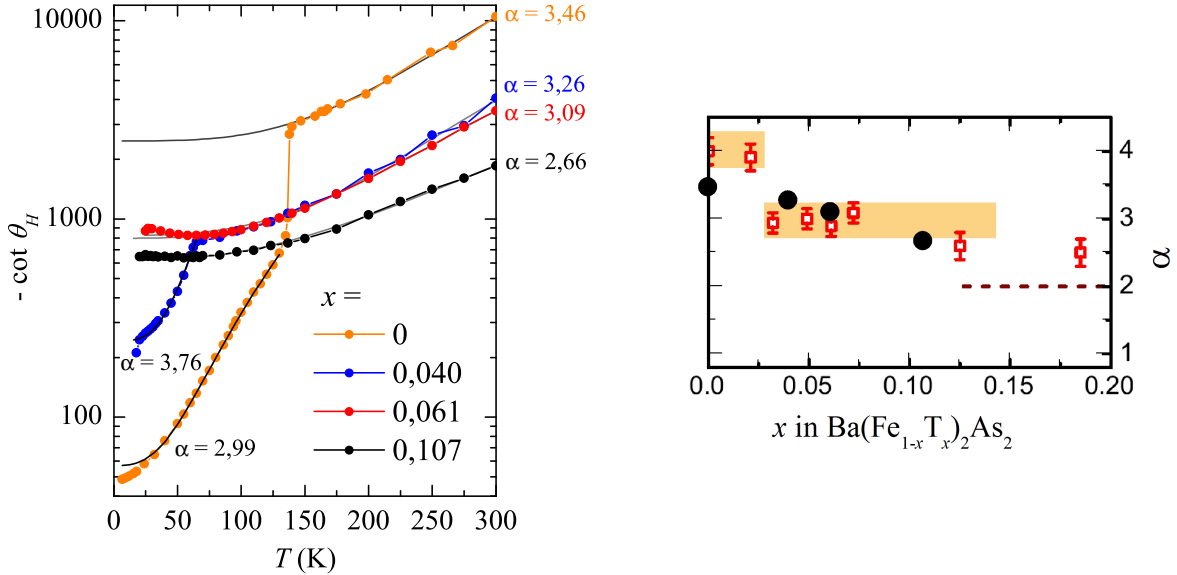


Abbildung 6.2.5.: Mobilität der Elektronen μ_e und Löcher μ_h von BaFe₂As₂ unter isovalenter Ru-Dotierung aus [248]. Unter der Annahme gleicher Ladungsträgerzahlen von Elektronen und Löchern ($n_e = n_h$) lässt sich aus Messungen des Magnetowiderstandes und des Hall-Effektes die Mobilität beider Ladungsträgerarten ausrechnen. Man sieht einen klaren Anstieg von μ im farbkodierten Diagramm für $T < T_S$.



(a) $\cot \theta_H$ der Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂-Kristalle für 1 T zusammen mit der Funktion $a + bT^\alpha$, die Werte für α sind neben den Kurven aufgetragen.

(b) Exponent α des Kotangens des Hall-Winkels $\cot \theta_H$ von Ba(Fe_{1-x}T_x)₂As₂ aufgetragen über der Dotierkonzentration x mit T = Co aus [23] (rote Vierecke) und T = Rh (schwarze Kreise).

Abbildung 6.2.6.: Exponenten der Temperaturabhängigkeit der Hall-Winkel an dotiertem BaFe₂As₂.

den Daten, die an Co-dotierten Kristallen gewonnen wurden [23], siehe auch Abb. 6.2.6(b). Interessanterweise kann der $\cot \theta_H$ im magnetisch geordneten Bereich von BaFe₂As₂ und der $x = 0,040$ -Verbindung ebenfalls mit einem T^α -Verhalten angepasst werden.

Da die Anpassung mit dem phänomenologischen Modell für quasi den gesamten Temperaturbereich möglich ist, scheint es, dass der Hall-Winkel in Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂ weniger sensitiv auf die vorhandenen Fluktuationen in der tetragonalen Phase reagiert, als das in Na_{1- δ} FeAs und Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ der Fall ist. In einer dritten Messreihe des Hall-Winkels von Co-dotiertem BaFe₂As₂ [245] wurde $\cot \theta_H$ nur in einem kleinen Bereich analysiert, sodass eine Aussage über das Hochtemperaturverhalten nicht möglich ist. Das dabei erwähnte T^2 -Verhalten steht im Gegensatz zu dem Datensatz von [23] und den Daten an Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂ und tritt sehr wahrscheinlich erst bei sehr hohen Dotierkonzentrationen $x > 0,15$ auf.

Gleichzeitig scheint das in BaFe₂As₂ im Hall-Koeffizienten messbare Niveau direkt unterhalb von T_S in $\cot \theta_H$ nicht mehr vorhanden zu sein. Im Drude-Einbandmodell würde das nach Gleichung (2.1.32) bedeuten, dass nicht die effektive Streuzeit sondern entweder die Änderungen der Ladungsträgerdichte oder ein Zusammenspiel aus Änderung der effektiven Masse der Ladungsträger und der Streuzeit zu dem Niveau in R_H führen. Schaut man sich Messungen der Ladungsträgerdichte mithilfe von ARPES-Experimenten an [254], ergibt sich eine nahezu konstante Ladungsträgerdichte für kleine Temperaturen. Das deutet auf eine gleichzeitige Änderung der Streuzeit mit der effektiven Masse der Ladungsträger im Bereich des Niveaus in R_H hin.

Tragen tatsächlich auch Dirac-Fermionen signifikant zum Transport bei, scheint eine Erklärung dieses Niveaus nur mit sorgfältig konstruierten Modellen der Bandstruktur möglich. Wiederum würden dominante Dirac-Fermionen das Widerstandsverhalten in der magnetisch geordneten Phase erklären. Sie haben aufgrund des unterdrückten Streumechanismus eine große freie Weglänge $l = v_F \tau$ [249], die zu erhöhter Streuzeit τ von den Dirac-Fermionen im Vergleich mit den normalen Ladungsträgern führt [255]. Mit dem Zusammenhang $\rho \propto 1/n\tau$ folgt für ein großes τ ein kleiner Widerstand ρ unterhalb T_N . Sind die Dirac-Fermionen für formale Elektrondotierung in $x = 0,040$ nicht mehr dominant im Transport, ist der Verlust an Ladungsträgern durch die Öffnung der SDW-Energielücke dominierend. Wenn die Ladungsträgerdichte n unterhalb von T_N sinkt, steigt sofort der Widerstand ρ an. Das Widerstandsverhalten unterhalb T_N lässt sich auch mit einem konventionellen Modell erklären. Nimmt man an, dass BaFe₂As₂ als ein sehr reines Kristallsystem vorliegt, wird schon oberhalb von T_N die freie Weglänge der Ladungsträger groß sein. Mit dem Dotieren von Co oder Rh wird sich die freie Weglänge verringern, da Verunreinigungen ins Kristallsystem gebracht werden, die als Streuzentren fungieren. Beim Durchlaufen von T_N wird durch die Öffnung der Energielücke der Phasenraum für mögliche

Ladungsträgerstreuung verringert, sodass die freie Weglänge weiter ansteigt. Gleichzeitig verringert sich an T_N durch die Energielückenöffnung die Ladungsträgerdichte. Ist die freie Weglänge so groß, dass sie die Änderung in n überkompensiert, wird ρ unterhalb T_N sinken. Wenn aber die freie Weglänge durch die zusätzlichen Streuzentren der Dotieratome schon so stark begrenzt ist, dass auch das Ansteigen von l an T_N die Änderung in n nicht mehr überkompensieren kann, wird ρ unterhalb T_N durch die gesunkene Ladungsträgerzahl ansteigen.

6.2.2. Seebeck-Effekt

Abb. 6.2.7(a) zeigt den Seebeck-Koeffizienten S von BaFe_2As_2 . Dieser ist nahezu eine Größenordnung kleiner als die gemessenen Koeffizienten an den dotierten Kristallen, siehe dazu Abb. 6.2.1(c), und hat auch im Gegensatz zu den dotierten Verbindungen einen zweifachen Vorzeichenwechsel. Die Extrema in S treten bei den gleichen Temperaturen wie bei schon veröffentlichten Ergebnissen am undotierten BaFe_2As_2 auf [39, 194, 227, 252, 256]. Im Gegensatz zu den vorgenannten Messungen ist das Extremum bei etwa 100 K in der hier gemessenen Verbindung positiv, während die zitierten Arbeiten einen durchgehend negativen Seebeck-Koeffizienten sehen, dargestellt aus Ref. [227] in Abb. 6.2.8(a). Das könnte eine mögliche Auswirkung durch unterschiedliche Zwillingsdomänenbildung in verschiedenen Kristallen sein. Dann würden die anisotropen a - und b -Richtungen (siehe Abb. 2.2.7(a)) mit verschiedenen Anteilen zu S beitragen. Es wäre auch eine empfindliche Abhängigkeit von S auf kleinste Stöchiometrieschwankungen denkbar, wobei das undotierte BaFe_2As_2 , wenn es sehr rein hergestellt werden kann, kaum solche Schwankungen aufweisen sollte.

In BaFe_2As_2 und dem $x = 0,040$ -dotierten Kristall ist eine klare Reaktion von S auf den strukturellen und in den dotierten Kristallen auf den supraleitenden Phasenübergang durch Anomalien beobachtbar. Unter der Dotierung von Rh wird der Betrag des Absolutwertes des Seebeck-Koeffizienten immer größer bis zu $x = 0,087$ und sinkt dann wieder ab. Gleichzeitig entwickelt sich ein breites Extremum, das mit steigender Dotierung zu höheren Temperaturen von etwa 100 K bei $x = 0,040$ und bis 170 K bei $x = 0,107$ geschoben wird. Die gleiche Tendenz wird an Co-dotiertem BaFe_2As_2 gemessen [227, 252]. Bei starker Überdotierung mit Co sinkt S auf kleinere negative Absolutwerte im gesamten Temperaturbereich ab [256]. Der größte negative Wert des Extremums entsteht, wie auch unter Rh-Dotierung, für $x = 0,08$ Co-Dotierung, allerdings ergeben sich Unterschiede in den Details der Messdaten. Zwar sind die Absolutwerte von S der korrespondierenden Konzentrationsstufen von Rh und Co nicht gleich, entscheidender ist jedoch das Auftreten von ausgeprägten Knicken in den Co-dotierten Daten. Beispielsweise existiert ein Knick in der $x = 0,04$ (entspricht $x = 0,08$ in der Abbildung) Co-dotierten Probe bei ≈ 125 K,

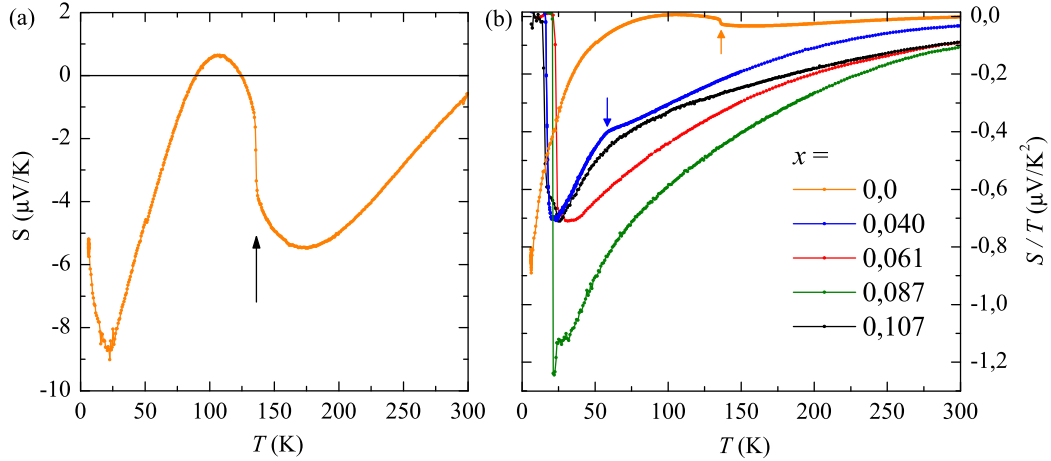
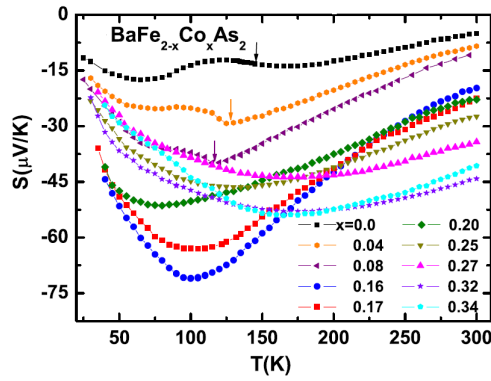


Abbildung 6.2.7.: Seebeck-Koeffizient von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ (a) an undotiertem BaFe_2As_2 und (b) Seebeck-Koeffizient aller Kristalle geteilt durch die Temperatur. Die Anomalien in S sind mit einem Pfeil markiert (136,3 K für $x = 0$ und 58,4 K für $x = 0,040$).

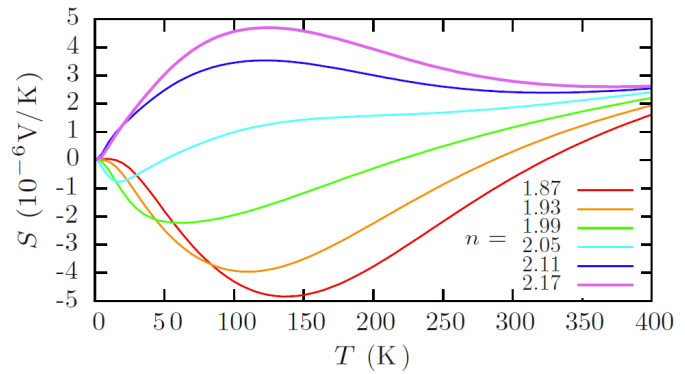
während er in der $x = 0,040$ Rh-dotierten Verbindung nicht auftritt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass die zugehörigen Widerstandsdaten ρ zu den in Abb. 6.2.8(a) gezeigten Daten der Co-dotierten BaFe_2As_2 -Kristalle ebenfalls vom Temperaturverlauf reiner $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle abweichen, zum Beispiel mit einem kurzen ansteigen von ρ unterhalb T_S in BaFe_2As_2 [227]. Das lässt auf eine erhebliche Kontamination der verwendeten Kristalle schließen und damit auf eine Abhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten von der Reinheit der Kristalle.

Im reinen BaFe_2As_2 kann der Seebeck-Koeffizient phänomenologisch als zusammengesetzt aus einem negativen Beitrag für hohe Temperaturen, einem einsetzenden zusätzlichen positiven Beitrag knapp oberhalb von T_S und einem einsetzenden negativen Beitrag unterhalb von etwa 100 K verstanden werden. Der einsetzende positive Beitrag oberhalb von T_S wurde so ähnlich auch in undotiertem LaFeAsO beobachtet [56]. Der große Sprung exakt am Phasenübergang erster Ordnung verdeutlicht die sprunghafte Änderung der elektronischen Struktur. Der unterhalb von ≈ 100 K zusätzlich einsetzende negative Beitrag befindet sich an derselben Temperatur, an der auch R_H von seinem Plateau unterhalb von T_S abweicht. Das abermalige Umkehren des Anstiegs unterhalb von ≈ 25 K ist nur der Temperaturproportionalität von S geschuldet, siehe Gleichung (2.1.53), denn für S/T ist keine solche Anomalie erkennbar (siehe Abb. 6.2.7(b)).

Um diesen Effekt bei der Betrachtung des Seebeck-Koeffizient außen vor lassen zu können, wird S durch T geteilt und das Ergebnis ist in Abb. 6.2.7(b) für alle Dotierstufen dargestellt. S/T steigt zu größeren negativen Werten mit fallender Temperatur mit Ausnahme des Sprungs an T_S der undotierten Verbindung. Besonders für kleine Temperaturen ober-



(a) Seebeck-Koeffizient an Co-dotiertem BaFe_2As_2 [227]. Das x muss aufgrund der anderen Notierung zum Vergleich mit den Rh-Daten durch zwei geteilt werden.



(b) Seebeck-Koeffizient berechnet aus einer Fermifläche im Zweibandmodell [60]. $n = 2,08$ entspricht einer gleichen Fläche von Loch- und Elektronentaschen auf der Fermifläche und damit dem undotierten BaFe_2As_2 . Ein größeres n entspricht Elektrondotierung.

Abbildung 6.2.8.: Seebeck-Koeffizient von Co-dotiertem BaFe_2As_2 .

halb von T_c ist der Anstieg in S/T sehr steil. Mithilfe des Zusammenhangs $S/T \propto 1/E_F$, der für das Einbandmodell freier Elektronen folgt, lässt sich qualitativ der Sprung an T_S in BaFe_2As_2 , wie auch der Knick an T_S in der $x = 0,040$ dotierten Verbindung, als eine Änderung der Fermiflächentopologie und damit der Fermienergie verstehen.

Da es sich bei BaFe_2As_2 um ein Mehrbandmetall handelt, ist das Temperaturverhalten von S/T in der tetragonalen Phase mit Gleichung (2.1.55) über das Zusammenspiel der zum Seebeck-Effekt beitragenden Bänder erklärbar. Folglich muss zur Erklärung des Seebeck-Koeffizienten die Bandstruktur extrem gut bekannt sein, sodass mithilfe der Boltzmann-Theorie und dem Input der Streuraten, die Gegenstand aktueller Forschungen sind, Erkenntnisse über die Transportkoeffizienten hergeleitet werden können. Allerdings gibt es sehr wenige theoretische Arbeiten für diese Systemen hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Transportkoeffizienten, eine Ausnahme bildet Ref. [60]. Mithilfe eines phänomenologischen Zweibandmodells und mittels der dynamischen Suszeptibilität, die aus Parametern der Neutronenstreuung [257] bestimmt wurde, ergibt sich ähnlich wie für den Hall-Koeffizienten die Temperaturabhängigkeit des Seebeck-Koeffizienten, dargestellt in Abb. 6.2.8(b). Rein qualitativ erhält man mit Hilfe dieses Modells für ein elektron-dotiertes System, das heißt eine größere elektronartige Fermifläche, einen positiven Seebeck-Koeffizienten und ein Extremum bei ≈ 100 K bis 150 K. Gleichzeitig erhöht sich mit Elektrondotierung der Absolutwert von $|S|$. Verglichen mit den experimentellen Daten ist das Vorzeichen falsch und ist der Absolutwert eine Größenordnung zu klein. Das Modell zeigt aber qualitativ, dass das Extremum im mittleren Temperaturbereich und der Anstieg von $|S|$ scheinbar ein Effekt der Interbandwechselwirkungen ist. Um die ganze

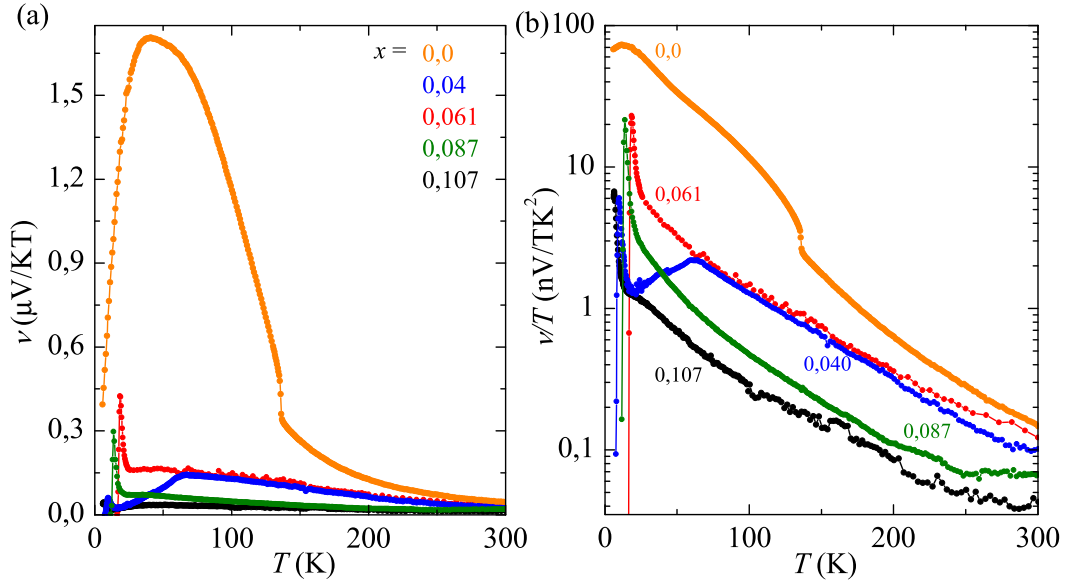


Abbildung 6.2.9.: (a) Nernst-Koeffizient von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ gemessen in einem Magnetfeld von 14 T. (b) Nernst-Koeffizient geteilt durch die Temperatur in semilogarithmischer Darstellung.

Physik des Transportprozesses zu verstehen, sind Modelle mit realistischeren Fermiflächen, also mit mehr als zwei betrachteten Bändern notwendig.

6.2.3. Nernst-Effekt

Abb. 6.2.9 zeigt den Nernst-Koeffizienten gemessen an den $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristallen mit dem Magnetfeld von 14 T senkrecht zur ab -Ebene und dem Temperaturgradienten in der ab -Ebene. Für die Messung des Nernst-Koeffizienten muss sichergestellt werden, dass der phononische Anteil der Wärmeleitfähigkeit größer ist als der elektronische, da sonst der unerwünschte thermische Hall-Effekt signifikant zum Messergebnis beiträgt [48]. Diese wesentliche Voraussetzung war in allen Kristallen erfüllt (vergleiche Abb. 6.2.13(a)).

Für den undotierten BaFe_2As_2 -Kristall ist das Nernst-Signal $N(B)$ oberhalb T_S linear abhängig vom angelegten Magnetfeld. Unterhalb T_S ist für kleine Felder ($B < 5$ T) eine leichte Nichtlinearität messbar, dargestellt in Abb. 6.2.10(a). Diese Nichtlinearität im undotierten BaFe_2As_2 ist nicht überraschend, da die elektrische Leitfähigkeit σ nichtlinear ist, gemessen mit $\rho_{xy}(B)$ (siehe Abb. 6.2.4(a)) und $\rho_{xx}(B)$ [246]. Aus dem linearen Anstieg von $N(B)$ für große Felder B ergibt sich der Nernst-Koeffizient $\nu(T)$, und stimmt mit der Messung des Koeffizienten bei konstantem Feld von 14 T überein. Für die Rh-dotierten Kristalle gilt, dass $N(B)$ oberhalb von T_c linear abhängig vom Magnetfeld B ist, exemplarisch dargestellt für $x = 0,040$ in Abb. 6.2.10(b)¹. Unterhalb von T_c ist $N(B)$ hochgradig

¹Die $N(B)$ -Daten der anderen Kristalle sind im Anhang angefügt.

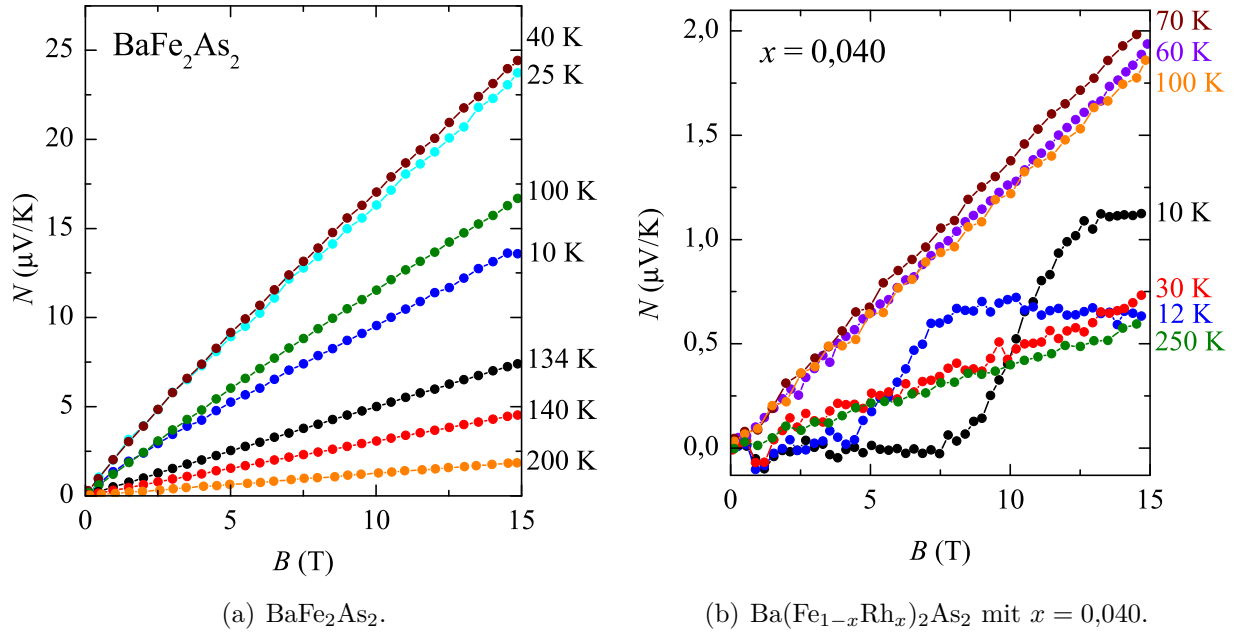
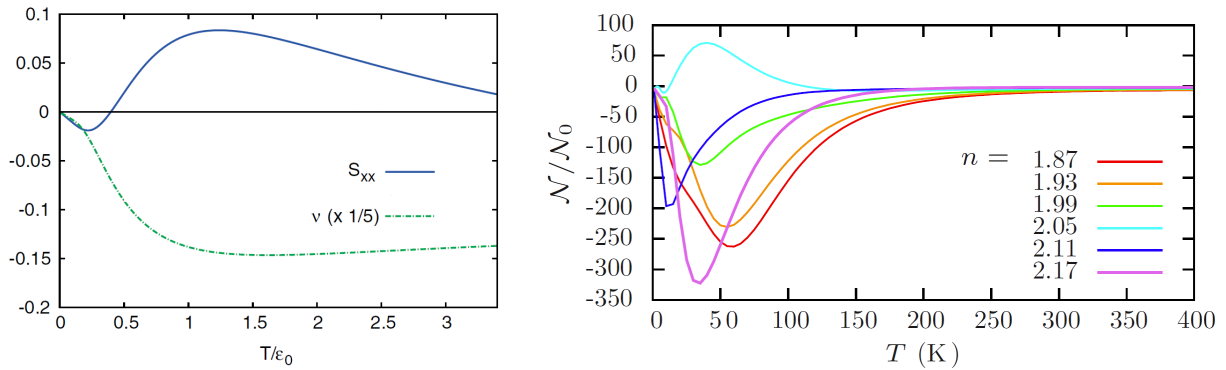


Abbildung 6.2.10.: Nernst-Signal in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für feste Temperaturen.

nichtlinear. Abhängig davon, ob das magnetische Flussgitter im Kristall noch in flüssiger Form vorliegt oder schon gefroren ist, ergeben sich Beiträge von sich im thermischen Gradienten bewegendes Flussschläuchen, die das Nernst-Signal nichtlinear beeinflussen. Im linearen Bereich oberhalb von T_c stimmt der Anstieg von $N(B)$ mit der Messung von ν bei 14 T überein. Unterhalb von T_c ergibt sich im Feld von 14 T das positive Maximum in ν , das stark magnetfeldabhängig ist.

Im undotierten BaFe_2As_2 ist der Nernst-Koeffizient im gesamten gemessenen Temperaturbereich positiv. Mit fallender Temperatur steigt er von $0,044 \mu\text{V}/\text{KT}$ bei 300 K stark an bis $T_S = 136,3 \text{ K}$. An diesem Phasenübergang springt ν zu einem größeren Absolutwert und steigt extrem bei weiter fallenden Temperaturen bis zu einem Maximum von $1,7 \mu\text{V}/\text{KT}$ bei $40,8 \text{ K}$ an. Danach sinkt ν rapide ab. Dieses Temperaturverhalten des Nernst-Koeffizienten ähnelt stark dem von CaFe_2As_2 [53] und EuFe_2As_2 [57], die beide ebenfalls reine 122-Verbindungen darstellen. Allerdings hat das hier an BaFe_2As_2 gemessene ν im Vergleich einen doppelt so großen Absolutwert im Maximum und ist in der Nähe der Phasenübergangstemperatur T_S etwa eine Größenordnung größer.

Mit Rh-Dotierung bleibt ν im gesamten Temperaturbereich positiv und steigt mit fallender Temperatur an. In der unterdotierten $x = 0,040$ -Verbindung, in der der strukturelle Phasenübergang noch nicht unterdrückt ist, sinkt ν unterhalb von T_S bei fallender Temperatur. Der etwas tiefer liegende magnetische Phasenübergang T_N ruft keine Anomalie in ν hervor. Unterhalb von T_c steigt ν zu einem positiven Extremum an, das, wie vorher schon



(a) Berechnetes normiertes ν (grüne Linie) und S (blaue Linie) aus [258]. Die Temperatur ist auf $\epsilon_0 = mv_0^2/2$ normiert.

(b) Berechnetes ν aus [60]. $n = 2,08$ entspricht dem undotierten BaFe₂As₂, höhere Werte für n entsprechen formaler Elektronendotierung.

Abbildung 6.2.11.: Berechneter Nernst-Koeffizient für das BaFe₂As₂ System.

erwähnt, durch die Bewegung des geschmolzenen Flussgitters im thermischen Gradienten erzeugt wird. Für höhere Rh-Konzentrationen steigt ν mit fallender Temperatur an und hat unterhalb von T_c das erwähnte positive Extremum. Unterhalb der Erstarrungstemperatur des Flussgitters ist der Nernst-Koeffizient gleich Null.

Zur weiteren Analyse von ν wird dieser durch die Temperatur geteilt, um die normale thermische Anregung von ν aus der Betrachtung auszuschließen, siehe Gleichung (2.1.64). Das erhaltene ν/T ist in Abb. 6.2.9(b) dargestellt.

Wie im Abschnitt über den Hall-Koeffizienten erklärt, lässt sich eine gesteigerte Beweglichkeit μ der Ladungsträger unterhalb von T_S in BaFe₂As₂ unter der Annahme gleicher Ladungsträgerzahlen aus den Messdaten extrahieren [248]. Für ein simples Einbandmodell und der Annahme, dass die Energie linear von der Relaxationszeit abhängt [47], folgt für den Nernst-Koeffizienten (2.1.66) die Proportionalität $\nu/T \propto \mu/E_F$. Diese Bedingung ist in einem Mehrbandmetall wie BaFe₂As₂ sicherlich nicht erfüllt, trotzdem ist es hilfreich, mit dieser Abhängigkeit den Nernst-Koeffizient näher zu beleuchten. Die Ladungsträger mit hoher Mobilität würden demnach unterhalb T_S einen großen finiten Nernst-Effekt hervorrufen. Hierfür ist die Ursache der hohen Mobilität der Ladungsträger noch nicht geklärt. Eine mögliche Erklärung könnten die Dirac-Fermionen liefern. In einem Zweibandmodell aus Ref. [258], wird angenommen, dass die beiden Ladungsträgerarten - Dirac-Fermionen und normale Elektronen - stark unterschiedliche Streuzeiten haben, damit ergibt sich ein finiter Nernst-Koeffizient, dargestellt in Abb. 6.2.11(a). Natürlich gilt diese Rechnung nur für Temperaturen, an denen die Ladungsträger mit großer Streuzeit zum Transport beitragen, also für $T < T_S$. Die Schlussfolgerung, dass der finite Nernst-Koeffizient unterhalb T_S durch die unterschiedlichen Streuzeiten hervorgerufen wird, ist auch für EuFe₂As₂ in Ref. [57] gezogen worden. Demnach würden die nichtlinearen $\rho_{xy}(B)$ -Daten einen signifi-

kanten Beitrag dieser Teilchen mit hoher Mobilität nur für sehr niedrige Dotierkonzentrationen vermuten lassen, sodass der Transport der $x = 0,040$ -Verbindung in der SDW-Phase schon nicht mehr von diesen Ladungsträgern dominiert wird. Übereinstimmend steigt ν/T in der $x = 0,040$ Verbindung für $T < T_S$ nicht an (siehe Abb. 6.2.9). Natürlich lässt sich die steigende Mobilität für $T < T_S$ auch mit dem Anstieg der freien Weglänge durch die Energielückenöffnung für die SDW erklären. Entsprechend würde die Mobilität in dem $x = 0,040$ -Kristall durch den Effekt der Dotierung schon kleiner sein, sodass das Ansteigen von μ unterhalb von T_S kaum noch ins Gewicht fallen würde und ν/T entsprechend nicht ansteigt. Welcher dieser Effekte die große Mobilität der Ladungsträger unterhalb T_S hervorruft und damit den Nernst-Koeffizienten in BaFe₂As₂ unterhalb T_S so stark ansteigen lässt, kann an dieser Stelle nicht abschließend geklärt werden.

Die folgende Diskussion konzentriert sich auf den Nernst-Koeffizienten ν/T in der tetragonalen Phase der Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂-Kristalle. Der Nernst-Koeffizient kann durch verschiedenste Phänomene ansteigen. Ein Effekt erster Ordnung entsteht, wenn geschlossene Fermiflächen mit entgegengesetzt geladenen Teilchen zum Transport beitragen und ist am größten, wenn sich die Ladungsträger gerade kompensieren [52, 54, 62], siehe dazu den Abschnitt 2.1.3. über den Nernst-Koeffizienten im Grundlagenkapitel. In diesem Fall gilt $R_H = 0$. Die Hall-Koeffizienten der Kristalle haben die kleinsten Werte für Raumtemperatur (vgl. Abb. 6.2.1(b)), wo ν/T ebenfalls den kleinsten Wert hat. Würde dieser Effekt entgegengesetzt geladener Teilchen den Nernst-Koeffizienten dominieren, müsste $|R_H|$ mit fallender Temperatur sinken, da ν/T ansteigt. Da beide Transportkoeffizienten mit fallender Temperatur steigen, folgt, dass das gemessene Nernst-Signal nicht von diesem Effekt erster Ordnung dominiert sein kann. Ergo sollten Effekte zweiter Ordnung für einen finiten Nernst-Koeffizienten in der tetragonalen Phase in dominanter Weise verantwortlich sein.

Die Rechnung im phänomenologischen Zweibandmodell mit starker Interbandwechselwirkung [60], die zu den erwähnten Anisotropien in der Relaxationszeit führen können, ist recht erfolgreich, um zumindest qualitativ die Temperaturabhängigkeit von R_H und S in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ zu erklären. Dieselben Rechnungen ergeben für ν einen nahezu vernachlässigbar kleinen Nernst-Koeffizient bei $T > 150$ K und für tiefere Temperaturen einen starken Anstieg mit einem ausgeprägten Maximum zwischen 40 K und 70 K [60], siehe in Abb. 6.2.11(b). Diese Temperaturabhängigkeit ist absolut nicht mit den Messdaten vereinbar. Zwischen dem undotierten und den elektron-dotierten Kristallen soll ν sein Vorzeichen wechseln, was nicht der Fall ist. Auch die erhaltenen Vorzeichen stimmen nicht mit den Daten überein. Ebenso wird das Anwachsen von $|\nu|$ mit x von den Daten nicht widerspiegelt. Diese Theorie der Interbandwechselwirkungen der Bandstruktur kann den gemessenen Nernst-Koeffizienten ebenfalls nicht erklären.

Die k_F -Vektoren und damit die Größe der Fermifläche und die Zahl der Ladungsträger

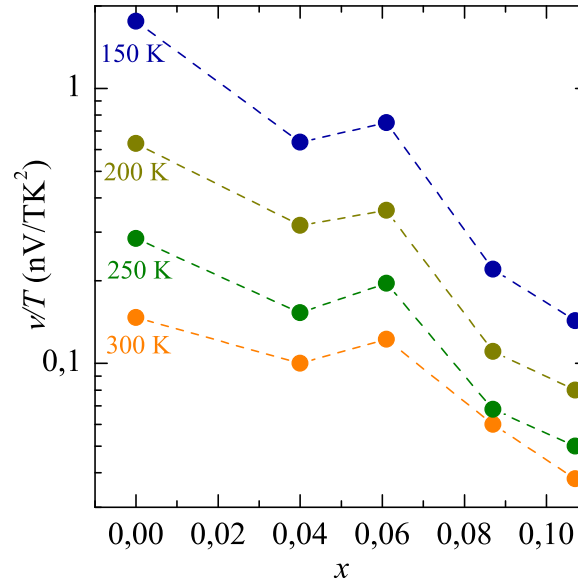


Abbildung 6.2.12.: Nernst-Koeffizient geteilt durch die Temperatur in Abhängigkeit der Rh-Dotierung für verschiedene feste Temperaturen in semilogarithmischer Darstellung.

variieren signifikant mit der Temperatur im $x = 0,08$ Co-dotierten BaFe_2As_2 -Kristall [254] und könnten ν dadurch potentiell beeinflussen. Allerdings findet diese Variation hauptsächlich oberhalb von ≈ 100 K statt, sodass auch diese Effekte den Nernst-Koeffizienten, der durchgehend monoton mit fallender Temperatur ansteigt, in der $x = 0,087$ Rh-dotierten Verbindung, nicht dominieren können. Das heißt, der gemessene, endliche Nernst-Koeffizient oberhalb T_S , kann nicht mit den bis hier betrachteten Effekten zufriedenstellend erklärt werden. Er könnte seinen Ursprung in Fluktuationen der elektronischen Struktur haben, die durch Fluktuationen des Gitters und durch Fluktuationen der orbitalen Anisotropie oberhalb von T_S wirken.

Nach der Temperaturabhängigkeit soll das Verhalten von ν/T in Abhängigkeit der Rh-Dotierung analysiert werden. Mit steigendem Rh-Gehalt nimmt ν/T ab, mit Ausnahme zwischen $x = 0,040$ und $x = 0,061$, in denen die Dotierungen über einen weiten Bereich die gleichen Absolutwerte haben. In Abb. 6.2.12 ist der Verlauf von ν/T für feste Temperaturen in der tetragonalen Phase in Abhängigkeit des Rh-Gehaltes dargestellt. Für alle Temperaturen gilt, dass ν/T bei der Dotierung mit Rh abnimmt. Der Rh-Gehalt von $x = 0,040$ markiert eine Sättigung bis hin zu einem leichten Wiederaufstieg von ν/T bis zur optimalen Dotierung $x = 0,061$. Für höhere Rh-Dotierungen fällt ν/T wieder monoton mit steigendem x . Die Anomalie für optimale Dotierung $x = 0,061$ ist ein intrinsischer Effekt von ν/T des $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Systems, denn die anderen elektrischen Transportkoeffizienten (ρ und R_H) variieren systematisch und monoton mit der Rh-Konzentration.

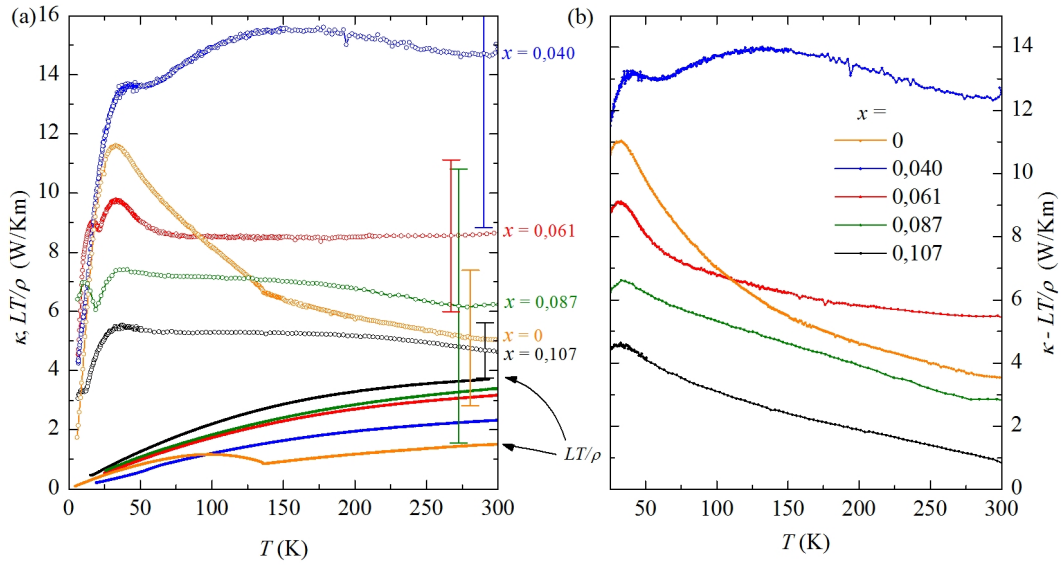


Abbildung 6.2.13.: (a) Wärmeleitfähigkeit der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle (offene Symbole) zusammen mit dem berechneten elektronischen Anteil der Wärmeleitfähigkeit (durchgezogene Linien). (b) Extrahierte phononische Wärmeleitfähigkeit.

Die Unsicherheit für den geometrischen Faktor durch die geschichtete Morphologie der Kristalle kann für den Nernst-Koeffizienten ausgeschlossen werden, da der Wärmestrom durch das gesamte Volumen der Probe geleitet und die senkrecht dazu in allen Schichten des Kristalls entstehende Spannung gemessen wird. Der gesamte gemessene Unterschied in ν/T bei 150 K entspricht einer Änderung von etwa einer Größenordnung vom undotierten zum am stärksten Rh-dotierten Kristall.

6.2.4. Wärmeleitung

Die Wärmeleitung ist eine komplett andere Messmethode, da sie sensitiv auf die Gitteranregungen im gesamten Kristallvolumen ist. Im Folgenden wird die Wärmeleitfähigkeit κ der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle näher diskutiert. Das gemessene κ ist im oberen Bereich von Abb. 6.2.13(a) dargestellt. Die Wärmeleitfähigkeit κ des undotierten BaFe_2As_2 steigt mit fallender Temperatur leicht an. Am Strukturübergang T_S gibt es einen Knick im Temperaturverhalten und κ steigt für weiter fallende Temperaturen viel stärker bis zu einem Maximum von 11,6 W/Km bei 33 K an. Für weiter fallende Temperaturen sinkt die Wärmeleitfähigkeit schnell ab.

Der unterdotierte $x = 0,040$ -Kristall zeigt eine signifikant andere Temperaturabhängigkeit des Wärmetransportes als BaFe_2As_2 . κ steigt für fallende Temperaturen zuerst an bis ≈ 150 K und fällt dann zu kleineren Werten ab. Bei ≈ 41 K lässt sich ein zweites Maxi-

mum, ähnlich wie in BaFe_2As_2 , beobachten. Für $T < 41$ K sinkt κ stark ab. Das Bild einer Wärmeleitfähigkeit mit zwei Maximas, eins bei tiefen und eins bei höheren Temperaturen, ist nicht kompatibel mit dem Standardmodell phononischen Transports.

Für höhere Dotierstufen x steigt die Wärmeleitfähigkeit mit fallender Temperatur bis zu dem schon in den unterdotierten Kristallen erwähnten Tieftemperaturmaximum. Für kleinere Temperaturen fällt κ zu kleineren Werten, steigt aber unterhalb von T_c noch einmal an, sodass es zur Ausbildung eines zweiten Maximums für $T < T_c$ kommt. Dieser Wiederanstieg von κ unterhalb von T_c wurde bereits in formal elektrondotierten BaFe_2As_2 -Verbindungen beobachtet [39]. Wie im Grundlagenkapitel erwähnt, steigt κ in den Hochtemperatursupraleitern beim Absinken der Temperatur unter T_c , wie im vorliegenden Fall. Während in der $x = 0,040$ -Verbindung nur eine schwache Änderung des Anstiegs von κ an T_c auszumachen ist, steigt das Maximum unterhalb von T_c in seiner relativen Höhe bis zur $x = 0,087$ Rh-Dotierung immer weiter an. Im stark überdotierten $x = 0,107$ -Kristall wird der Zusatzbeitrag wieder kleiner. Dieses Maximum wird durch die stark ansteigende Quasiteilchenwärmeleitung in der supraleitenden Phase verursacht, die mit dem rein elektronisch verursachten Righi-Leduc-Effekt κ_{xy} gemessen wird [259]. Im Weiteren werden die Maxima unterhalb T_c nicht weiter analysiert, sondern die Wärmeleitfähigkeit in der tetragonalen Phase näher betrachtet.

Diese Analyse der Wärmeleitfähigkeit beginnt mit einer Aufteilung der beitragenden Teile mithilfe des Wiedemann-Franz-Gesetzes (2.1.52). Die berechnete elektronische Wärmeleitfähigkeit der $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Kristalle ist im unteren Bereich von Abb. 6.2.13(a) im Vergleich mit der gemessenen Wärmeleitfähigkeit dargestellt. Die Variation des Absolutwertes von LT/ρ fällt bei weitem geringer aus, als die von κ . Allerdings kommt es bei der Bestimmung des geometrischen Faktors zu nicht zu vernachlässigenden Unsicherheiten hinsichtlich des Absolutwertes von κ , dargestellt in Abb. 6.2.13(a).

Zieht man die bekannte Wärmeleitfähigkeit der Elektronen LT/ρ von den Messwerten ab, sollte der verbleibende Wert $\kappa - LT/\rho$ den Anteil des phononischen Systems abbilden (siehe Abb. 6.2.13(b)). Durch die gerade besprochenen Unsicherheiten des Absolutwertes von κ und ρ kommt es für die überdotierten Kristalle, in denen $\kappa - LT/\rho$ für hohe Temperaturen sehr klein ist, zu großen Unsicherheiten nicht nur für den Absolutwert, sondern durch die Subtraktion auch zur Unsicherheit der Temperaturabhängigkeit.

Abb. 6.2.14(a)-(e) stellt die phononischen Wärmeleitfähigkeiten einzeln für Temperaturen oberhalb von T_c dar. Die Mittelwerte sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet. Die Unsicherheit der Temperaturabhängigkeit von κ_{phon} , bestimmt durch die geometrischen Unsicherheiten von Widerstand und Wärmeleitfähigkeit, wird durch die grauen Punkte in Abb. 6.2.14 dargestellt, sodass die wahre Temperaturabhängigkeit von κ_{phon} zwischen diesen beiden angegebenen Grenzwerten für die Temperaturabhängigkeit liegt. Im Grund-

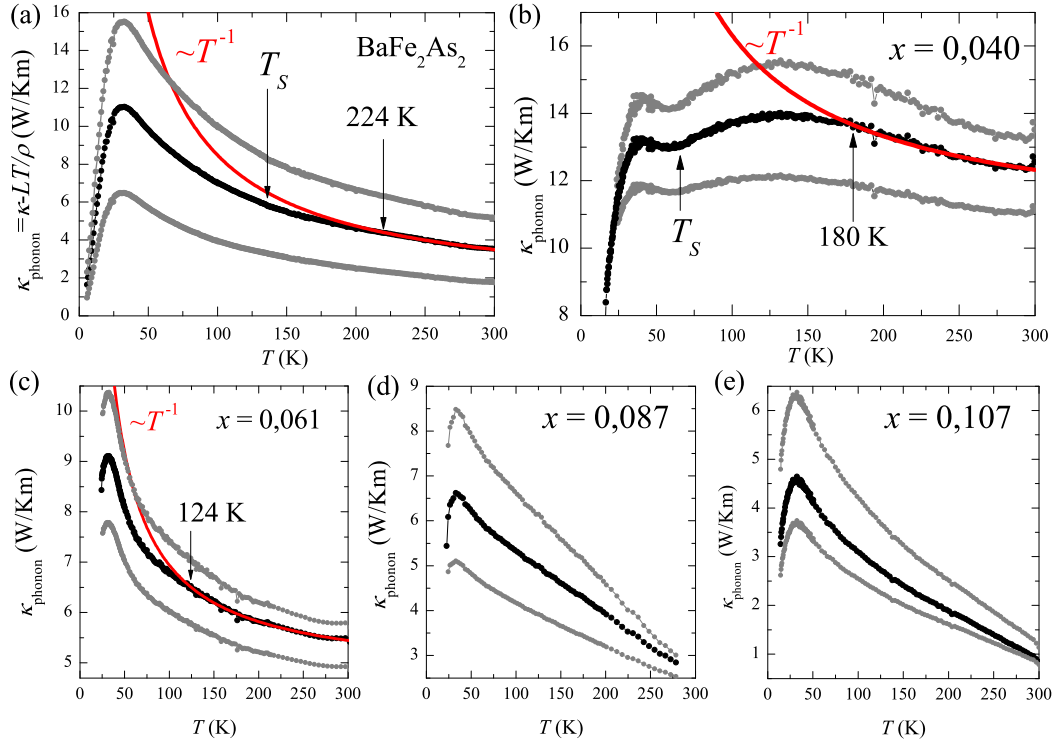
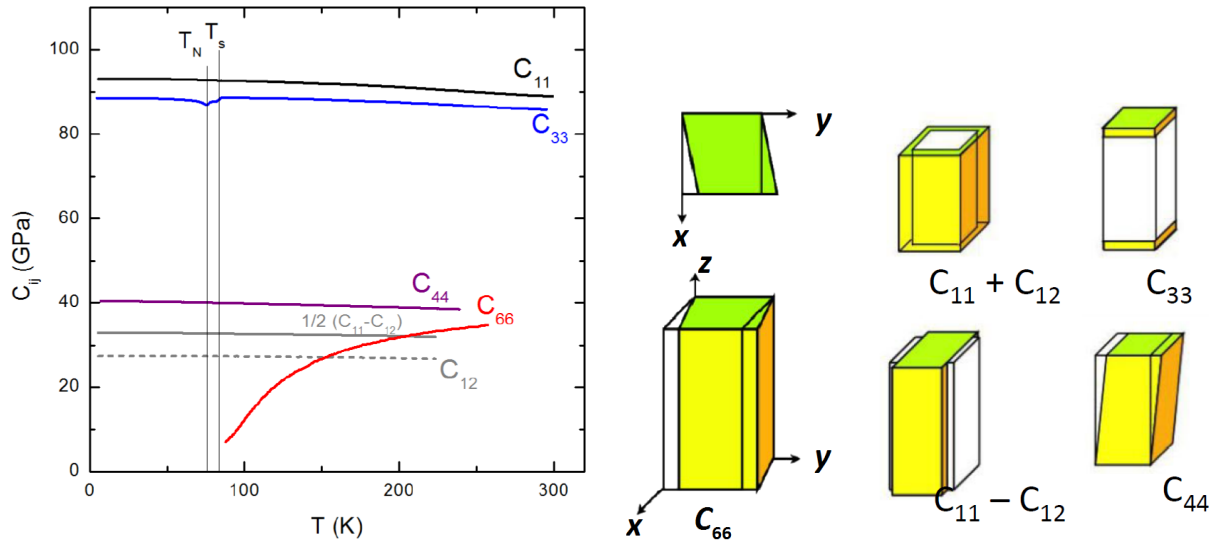


Abbildung 6.2.14.: Phononische Wärmeleitfähigkeit der Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂-Kristalle (schwarze Punkte). Die rote Linie ist ein $1/T$ -Fit für das Hochtemperaturverhalten der unter- und optimal dotierten Kristalle. Die Temperaturen T^* , an denen die Messdaten von dem Fit abweichen, sind mit Pfeilen markiert. Die grauen Punkte stellen die äußeren Schranken für das temperaturabhängige Verhalten von κ_{phon} dar, sind aber kein Maß für den absoluten Fehler, da sie verschoben sind. Durch diese Limits werden nur die Fehlergrenzen von T^* festgelegt.

lagenkapitel ist für hohe Temperaturen eine resultierende Wärmeleitfähigkeit $\kappa \sim 1/T$ (2.1.47) eingeführt, die sich nutzen lässt, um das Hochtemperaturverhalten der hier gemessenen phononischen Wärmeleitfähigkeit zu analysieren. Für die Verbindungen mit bis zu $x = 0,061$ Rh sind in Abb. 6.2.14 angepasste $a + bT^{-1}$ Funktionen dargestellt. Die Temperaturen T^* , an denen diese empirische Funktion vom Temperaturverhalten von κ_{phon} abweicht, sind in der Abbildung jeweils mit einem Pfeil markiert. Zusätzlich sind die aus der Analyse des spezifischen Widerstands bekannten Strukturübergangstemperaturen T_S mit angegeben. Zuerst fällt auf, dass die Temperaturen, an denen der Fit abweicht, weit oberhalb von T_S in der jeweiligen Verbindung liegt. Ein Abweichen von diesem generellen $1/T$ -Verhalten lässt sich nur mit zusätzlicher Streuung im betrachteten Temperaturbereich erklären, da κ_{phon} zu kleineren Werten tendiert, das heißt weiter unterdrückt wird. Da in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ das Gitter schon weit oberhalb von T_S sehr weich wird [260, 261], könnte eine zusätzlich einsetzende Streuung an lokalen Gitterverzerrungen denkbar sein.



(a) Ultraschallmessung verschiedener elastischer Module von $x = 0,37$ Co-dotiertem BaFe_2As_2 aus [262]. C_{66} ist eindeutig das elastische Modul, das auf die Strukturverzerrung reagiert, da die anderen C_{ij} nahezu konstant bleiben.

(b) Schemadarstellung der verschiedenen elastischen Verzerrungen mit dem jeweiligen elastischen Modul in der Voigt-Notation aus [261, 262].

Abbildung 6.2.15.: Übersicht der elastischen Module in der tetragonalen Phase von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

Das elastische Modul C lässt sich nutzen, um das weich werdende Gitter oberhalb der Strukturverzerrung zu untersuchen. C ist definiert als der Proportionalitätstensor zwischen Spannung γ und Dehnung ϵ :

$$\gamma_{ij} = C_{ijkl} \epsilon_{kl}. \quad (6.2.1)$$

In der verkürzten Voigt-Notation gilt für das elastische Modul in $[110]$ -Richtung in der tetragonalen Phase $C_{1212} \equiv C_{66}$. Ultraschall-Messungen an Co-dotierten BaFe_2As_2 haben gezeigt, dass C_{66} das elastische Modul ist, das auf den Strukturphasenübergang für $T > T_S$ reagiert [262] (siehe Abb. 6.2.15). Umso näher die Temperatur am strukturellen Phasenübergang liegt, umso weicher ist das Gitter in der $[110]$ -Richtung. Dieser Effekt von C_{66} konnte direkt mit einem kapazitiven Dilatometer gemessen werden [260], dargestellt in Abb. 6.2.16(a). Allerdings sollte das Gitter unterhalb des Strukturübergangs wieder hart werden, was nicht in allen Kristallen zu beobachten war. Vielmehr gibt es sogar Verbindungen, in denen das Gitter noch weicher wird. Das deckt sich mit der extremen Unterdrückung von κ_{phon} vor allem in der $x = 0,040$ Rh-dotierten Verbindung. In diesem Kristall ist der strukturelle Phasenübergang in der Wärmeleitung nicht durch eine Anomalie gekennzeichnet, was auf höchstens minimale Änderungen im Elastizitätsmodul an T_S hinweist, übereinstimmend mit C_{66} der $x = 0,043$ Co-dotierten Verbindung.

Zum Vergleich werden die Temperaturen, an denen der zusätzliche Streueffekt einsetzt,

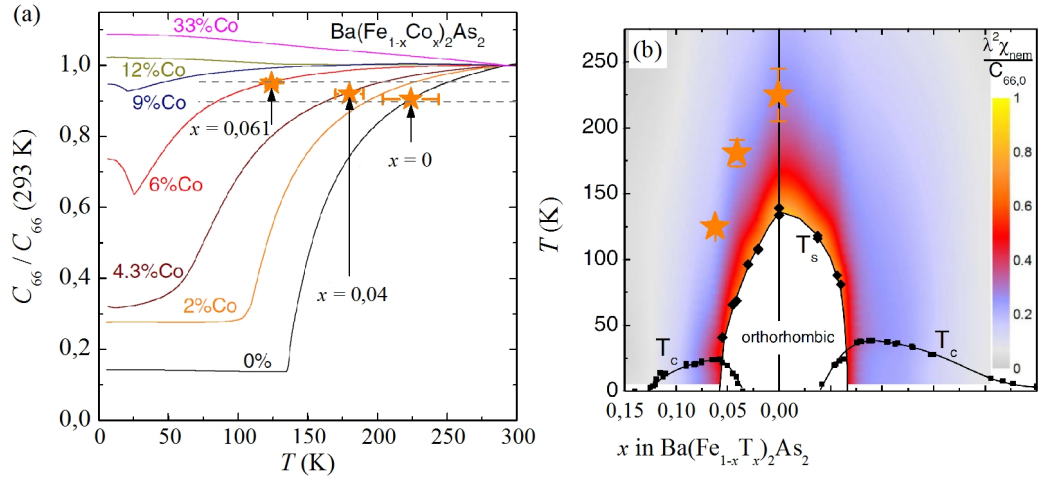


Abbildung 6.2.16.: (a) elastisches Modul C_{66} normiert auf Raumtemperatur für $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [260]. Die Sterne geben die Temperatur T^* an, bei der κ_{phon} von $1/T$ abweicht. (b) Phasendiagramm der Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0} = 1 - C_{66}(x)/C_{66}(x = 0,33)$ des Schermoduls [260] zusammen mit den Temperaturen T^* , die das Einsetzen des Streuprozesses in der phononischen Wärmeleitfähigkeit markieren (orange Sterne).

direkt in das $C_{66}(T)$ -Diagramm mit eingetragen. In der Landau-Theorie ist ϵ einer der Ordnungsparameter Ψ und $C_{66,0}$ der zugehörige Entwicklungsparameter. Oberhalb der Phasenübergangstemperatur ergibt sich eine Renormalisierung des Entwicklungsparameters durch die Suszeptibilität des primären nematischen Ordnungsparameters $C_{66} = C_{66,0} - \lambda^2\chi_{\text{nem}}$ [260]. Durch Umstellung und mit der Annahme, dass das elastische Modul der stark überdotierten $x = 0,33$ -Verbindung nicht renormalisiert wird (also $C_{66,0} = C_{66}(x = 0,33)$), ergibt sich ein $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ -Phasendiagramm, das die Stärke der nematischen Suszeptibilität $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0} = 1 - C_{66}(x)/C_{66}(x = 0,33)$ in Abhängigkeit zum Dotierungslevel zeigt [260]. Beide Diagramme sind in Abb. 6.2.16 dargestellt. Die Temperaturen T^* aus κ_{phon} , die das Einsetzen der zusätzlichen Streuung markieren, sind alle in einem Bereich, in dem sich das elastische Modul um maximal 5-10% geändert hat. Gleichmaßen markiert der Verlauf der charakteristischen Temperatur den Verlauf von $\lambda^2\chi_{\text{nem}}/C_{66,0} \approx 0,3$. Diese Korrelation liefert einen starken Hinweis darauf, dass κ_{phon} tatsächlich sehr sensitiv auf die Gitterfluktuationen reagiert.

Damit ist auch klar, dass für die $x = 0,087$ dotierte $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ -Verbindung ein solches Abweichen nicht oder erst im Bereich des phononischen Maximums zu erwarten wäre, da sich das elastische Modul für so hohe Dotierkonzentrationen nicht über 10% ändert. Auf der anderen Seite ist in den überdotierten Verbindungen ein $1/T$ -Verhalten nicht erkennbar, was sehr wahrscheinlich an der Unsicherheit in Bezug auf den Absolutwert

der Messung liegt.

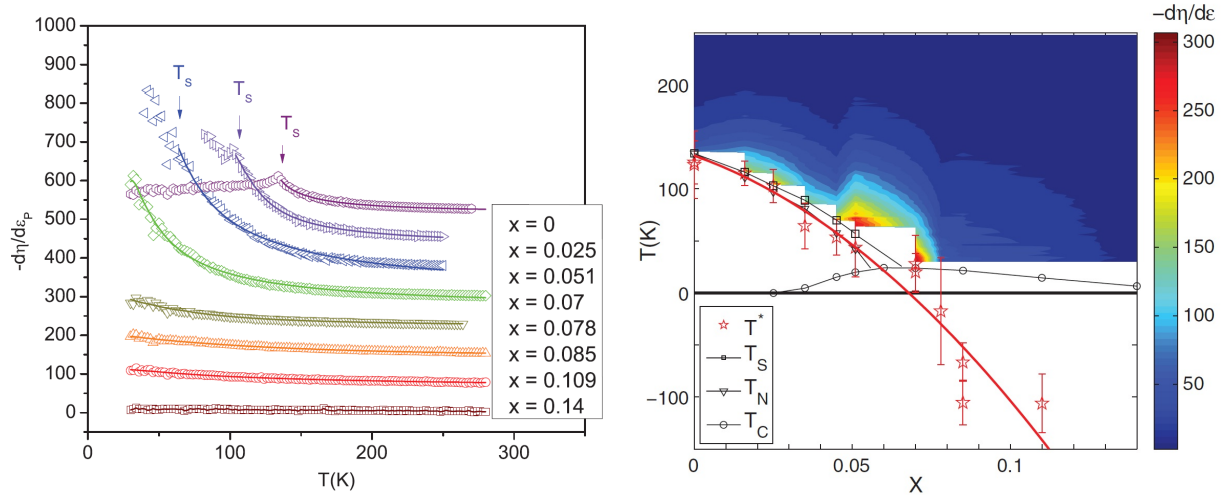
Das Hochtemperaturmaximum im $x = 0,040$ -Kristall lässt sich mit einer gewissen Schwelltemperatur erklären, unterhalb derer κ_{phon} durch zusätzliche Streuung an den Strukturfluktuationen unterdrückt wird. Denn für Temperaturen unterhalb dieses Maximums wird die zusätzliche Streuung so stark, dass die Wärmeleitfähigkeit nicht mehr mit fallender Temperatur und damit reduzierter Umklapp-Streuung steigt. Erst weit unterhalb von T_S kann κ zu einem immer noch stark unterdrückten phononischen Tieftemperaturmaximum steigen. In Wärmeleitfähigkeitsresultaten für Co-dotiertes BaFe_2As_2 [39] wird mithilfe des Argumentes, dass κ an T_S keine Anomalie zeigt, und deswegen nicht durch die Gitterstreuung hervorgerufen sein kann, begründet, dass die Phononen nicht am Gitter, sondern an den Spinfluktuationen streuen. Diese Deutung wird mit Messungen des Schermoduls widerlegt, die für die $x = 0,043$ Co-dotierte Verbindung sogar eine noch weichere Gitterstruktur unterhalb von T_S aufzeigt [260]. Die Gitterfluktuationen werden also auch unterhalb von T_S nicht schwächer und stellen damit auch für $T < T_S$ einen effektiven Streumechanismus für die phononische Wärmeleitung dar.

Aus dem Ergebnis dieser Untersuchungen lässt sich ableiten, dass die Wärmeleitung vom phononischen Anteil dominiert wird. Eine Ausnahme ist der Temperaturbereich unterhalb T_c , da hier die freie Weglänge der Quasiteilchen gesteigert ist. Oberhalb von T_c ist in den unterdotierten Verbindungen eine starke Unterdrückung der phononischen Wärmeleitfähigkeit durch Streuung am weichen Gitter messbar. Für hohe Temperaturen folgt die Wärmeleitfähigkeit der Phononen der Temperaturabhängigkeit der Umklappstreuung.

6.2.5. Diskussion

Die Daten und die Analyse des spezifischen Widerstands, des Hall- und des Seebeck-Koeffizienten sind bezüglich formaler Elektrondotierung von BaFe_2As_2 mit Co oder Rh konsistent mit den aus der Literatur bekannten Datensätzen. Das quasi identische Verhalten des elektronischen Phasendiagramms unter Co- und Rh-Dotierung wird im Folgenden als Grundlage für die weiterführende Diskussion genommen. Die Phasendiagramme werden als identisch betrachtet und Messungen an beiden Dotiersystemen miteinander verglichen.

Wie in den Grundlagen über nematische Ordnung erläutert, sind Experimente an den Fluktuationen oberhalb des nematischen Phasenübergangs notwendig, um Klarheit über den primären Ordnungsparameter zu erhalten. Dies bedeutet, dass der Anstieg der Suszeptibilität bei Temperaturen oberhalb des Phasenübergangs gemessen werden muss. Unter diesem Gesichtspunkt sind bereits Experimente an Fluktuationen der Ordnungsparameter weit oberhalb von T_S durchgeführt worden. Das im Kapitel über die Wärmeleitung gezeigte elastische Modul C_{66} (siehe Abb. 6.2.16), das schon weit oberhalb von T_S sinkt, ist ein



(a) Anstieg von $-\frac{d\eta}{d\epsilon}$ oberhalb von T_S in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aus [263]. Die aufeinanderfolgenden Datensätze sind jeweils um 75 nach oben verschoben.
 (b) Phasendiagramm von Co-dotiertem BaFe_2As_2 mit farbcodierter Eintragung der Suszeptibilität aus Widerstandsanisotropie η und Dehnung ϵ aus [263].

Abbildung 6.2.17.: Daten der dehnungssensitiven Widerstandsanisotropie an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$.

Beispiel für die Fluktuationen der Gitterverzerrung. Daten von Co-dotiertem BaFe_2As_2 [263] liefern hingegen starke Hinweise, dass der strukturelle Ordnungsparameter als die primäre Ordnung ausgeschlossen werden kann. Gemessen wurde die Widerstandsanisotropie $\rho_{\text{ani}} = \eta$ zwischen a - und b -Richtung in Abhängigkeit der Dehnung ϵ , die einen der Ordnungsparameter in der freien Energie der Landau-Theorie (2.2.7) darstellt [263]. Die aus diesen Daten berechnete Suszeptibilität $d\rho_{\text{ani}}/d\epsilon$ ist im Falle, dass die Strukturverzerrung nicht der primäre Ordnungsparameter ist, proportional zu $d\Psi_1/d\Psi_2 = \lambda_{12}/\alpha$. Dann ist α der Entwicklungsparameter der primären Ordnung und geht für $T \rightarrow T_{\text{nem}}$ gegen 0. Das heißt, diese Suszeptibilität müsste am nematischen Phasenübergang divergieren, was durch die Messungen bestätigt werden konnte (siehe Abb. 6.2.17). Diese Messdaten schließen die Strukturverzerrung als primären Ordnungsparameter aus, denn wäre diese der primäre Ordnungsparameter, dann müsste die in diesem Experiment gemessene Suszeptibilität temperaturunabhängig sein, da die Entwicklungsparameter der sekundären Ordnungsparameter nicht primär von der Temperatur abhängen [263].

Weitere Experimente liefern eher indirekte Hinweise auf die Art der nematischen Ordnung. Mit Röntgenstreuung fand man eine starke Unterdrückung der orthorhombischen Struktur in der supraleitenden Phase [264], was darauf hindeutet, dass die Struktur indirekt mit der Supraleitung konkurriert. Die elektronische Raman-Spektroskopie [265] zeigt einen vergrößerten quasi-elastischen Höchstwert in der $x^2 - y^2$ (B_{1g})-Mode für Temperaturen knapp oberhalb T_{nem} , der die Interpretation unterstützt, dass das Gitter durch die

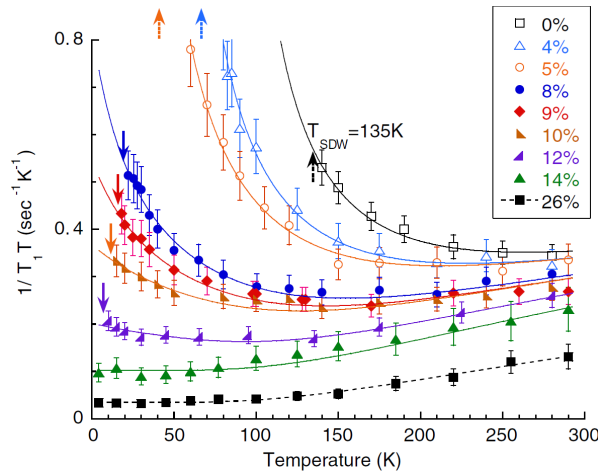


Abbildung 6.2.18.: NMR-Messung der Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1T$ an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ aus [211]. Die Pfeile markieren die Phasenübergangstemperaturen.

Fluktuationen schon in der tetragonalen Phase sehr weich wird.

Neben den bereits aufgezählten Experimenten an Co-dotiertem BaFe_2As_2 sind Messungen der NMR Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1T$, die sich proportional zur Stärke der Spinfluktuationen verhält, an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [211, 266] durchgeführt wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 6.2.18 dargestellt. Messungen von $1/T_1T$ an $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ [267, 268] weisen ebenfalls Fluktuationen weit oberhalb von T_S nach und ihr Absolutwert passt zu denen an Co-dotiertem BaFe_2As_2 . Die $1/T_1T$ -Daten zeigen langsame Fluktuationen nahe der einsetzenden Ordnung in den dotierten BaFe_2As_2 -Kristallen². Neben den Gitter- und Spinfluktuationen wurden mithilfe von ARPES-Experimenten an entzwilligten Kristallen auch Anisotropien der orbitalen Ordnung auf der Fermifläche weit oberhalb von T_S gemessen [97].

An dieser Stelle lässt sich festhalten, dass tatsächlich alle drei Ordnungsparameter des Gitters, der Spinordnung und der orbitalen Ordnung bereits Fluktuationen bei Temperaturen weit oberhalb vom nematischen Phasenübergang in unterdotiertem $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ zeigen. Durch den Ausschluss der Strukturverzerrung als primäre Ordnung muss die Anisotropie vom elektronischen System stammen. Die entscheidende Frage ist, ob die Spins oder die Orbitalanisotropie ausschlaggebend für die nematische Phase sind. Aus den Messun-

²Es sollte erwähnt werden, dass in zahlreichen Experimenten der inelastischen Neutronenstreuung Spinanregungen bei höheren Energien für fast alle Konzentrationen x gefunden wurden. An reinem BaFe_2As_2 wurden die Fluktuationen wie auch eine Energielücke für die Spinanregungen in der magnetisch geordneten Phase mit $\Delta = 10$ meV gemessen [269, 270]. Im unterdotierten [271] wie auch optimal dotierten $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ [257, 272] wurden ebenfalls die Spinfluktuationen nachgewiesen. Erst in den extrem überdotierten Kristallen existieren keine Spinfluktuationen mehr [273], weil die lochartige Fermifläche verschwindet. Die Energielücke von $10 \text{ meV} \propto 2,4 \text{ THz}$ erklärt, wieso die NMR, die im MHz-Bereich arbeitet, für große x keine Fluktuationen mehr messen kann.

gen des elastischen Moduls C_{66} in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂ wurde die Suszeptibilität $\lambda^2\chi/C_{66,0}$ berechnet (siehe Abb. 6.2.16(a)), deren Absolutwert mit steigender Dotierung x für feste Temperaturen monoton sinkt. Die in der NMR gemessenen Spinfluktuationen folgen dem Trend der Gitterfluktuationen und werden für steigende Dotierung monoton schwächer. Mittels eines linear dotierabhängigen Skalierungsfaktors lassen sich die Ergebnisse der NMR $1/T_1T$ und der Suszeptibilität aus dem elastischen Modul $\lambda^2\chi/C_{66,0}$ aufeinander skalieren [274], was darauf schließen lässt, dass die beiden Fluktuationen gemeinsamen Ursprungs sind.

Auf der anderen Seite ist der Trend der Suszeptibilität $-d\eta/d\epsilon$, die aus dehnungsabhängigen Widerstandsanisotropiemessungen gewonnen wurde [263], nicht mit dem monotonen Sinken für steigende x der Gitter- und Spinfluktuationen vereinbar. Wie in Abb. 6.2.17(b) dargestellt, sinken für feste Temperaturen oberhalb T_S die Absolutwerte von $-d\eta/d\epsilon$ anfänglich für steigende x , steigen aber bei etwa $x = 0,045$ mit der optimalen Dotierkonzentration wieder an. Erst für $x > 0,05$ sinkt der Absolutwert weiter. Dieser Wiederanstieg der Suszeptibilität mit der höchsten kritischen Temperatur der Supraleitung zeigt klar, dass diese Transportdaten auf eine andere Art von Fluktuationen sensitiv sein müssen. Da Spin- und Gitterfluktuationen monoton mit steigendem x sinken, sollte $-d\eta/d\epsilon$ eine Sonde für die Fluktuationen in der orbitalen Anisotropie sein. Außerdem lässt der Anstieg der Suszeptibilität bei dem höchsten T_c vermuten, dass es einen Zusammenhang zwischen den Orbitalfluktuationen und der Supraleitung gibt, der für die Spin- und Gitterfluktuationen so nicht gemessen werden kann. Um diese Aussage weiter zu festigen, ist es zwingend erforderlich, das Ergebnis der komplizierten und bisher singulären Messung der dehnungsabhängigen Widerstandsanisotropie mithilfe einer anderen Messmethode zu bestätigen.

Nachdem im Kapitel über den Nernst-Koeffizienten der Schluss gezogen worden ist, dass ν/T sensitiv auf die Fluktuationen, die die Fermiflächenrotationssymmetrie brechen, reagiert, ist es sinnvoll, die Nernst-Daten an dieser Stelle zur weiteren Analyse der Fluktuationen oberhalb der nematischen Phase näher zu betrachten. ν/T hat ebenfalls eine nicht-monotone Dotierungsabhängigkeit (siehe Abb. 6.2.12). Die im Abschnitt der Nernst-Messung getroffene Mutmaßung eines fallenden, bei $x = 0,061$ saturierenden und wieder fallenden ν/T mit steigendem Rh-Gehalt ist ähnlich zu $-d\eta/d\epsilon$ in Ba(Fe_{1-x}Co_x)₂As₂. Zur näheren Untersuchung werden die charakteristischen Daten der Spin- ($1/T_1T$) und Gitterfluktuationen ($\lambda^2\chi/C_{66,0}$), sowie der dehnungsabhängigen Widerstandsanisotropie ($-d\eta/d\epsilon$), zusammen mit den ν/T -Werten in ein elektronisches Phasendiagramm von formal elektron-dotiertem BaFe₂As₂ eingetragen. Dabei werden die ν/T -Werte mit einer Farbe kodiert. Diese Darstellung der fallenden, saturierenden und wieder fallenden Nernst-Daten mit steigendem Rh-Gehalt sind klar in Abb. 6.2.19 für alle Werte von ν/T im Phasendiagramm abzulesen.

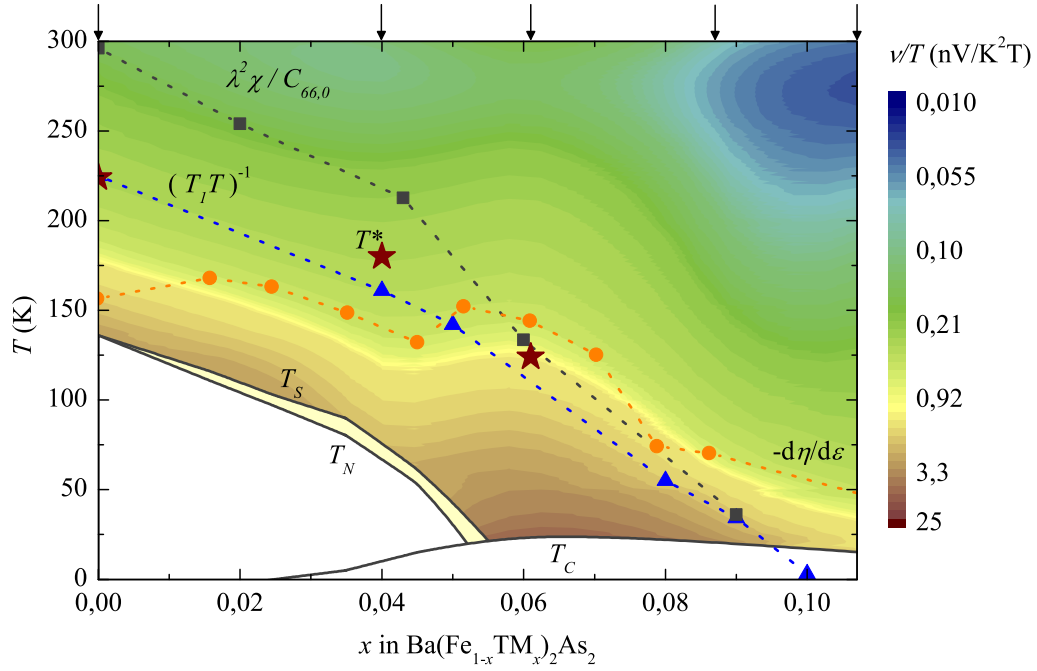


Abbildung 6.2.19.: Aus den gemessenen Nernst-Koeffizienten ν/T konstruiertes farbkodiertes Phasendiagramm. Die Farben entsprechen Absolutwerten von ν/T , dargestellt in der Skala rechts. Die Pfeile über dem Phasendiagramm bezeichnen die Position der Kristalle auf der x -Achse. Die Phasenübergangstemperaturen sind aus [115] entnommen. Die eingezeichneten Punkte verbunden durch gestrichelte Linien entsprechen Verläufen der etwa höchsten Sensitivität anderer Messungen der Fluktuationen in der tetragonalen Phase. Das sind die Spinfluktuationen $1/T_I T = 0,36 \text{ (sK)}^{-1}$ [211] (blaue Dreiecke), die nematische Suszeptibilität aus dem elastischen Modul $\lambda^2 \chi / C_{66,0} = 0,324$ [260] (graue Vierecke) und die Suszeptibilität aus dehnungssensitiven Widerstandsanisotropiemessungen $-d\eta/d\epsilon \approx 25$ [263] (orange Kreise). Die Temperaturen T^* , an denen die zusätzliche Streuung die phononische Wärmeleitung beeinflusst, sind mit braunen Sternen markiert.

Im direkten Vergleich mit der Suszeptibilität $-d\eta/d\epsilon$ [263] in Abb. 6.2.19 zeigt sich, dass bis auf den unterdotierten Bereich $x < 0,040$ die ν/T -Daten ein gutes Maß für die Suszeptibilität $-d\eta/d\epsilon$ darstellen. Beide Datensätze zeigen gleichermaßen ein Ansteigen im x -Bereich der optimalen Supraleitung und sinken vergleichbar für höhere Konzentrationen von x . Im unterdotierten Bereich, vor allem im undotierten BaFe₂As₂-Kristall scheinen die Nernst-Daten leicht von der dehnungsabhängigen Widerstandsanisotropie hin zu größeren Werten abzuweichen. Die Messung des Nernst-Koeffizienten für $x > 0,040$ untermauern die Ergebnisse der dehnungssensitiven Widerstandsanisotropie.

Die gemessene Wärmeleitfähigkeit zeigt das Einsetzen zusätzlicher Streuung bei Temperaturen T^* , die mit den Gitterfluktuationen korreliert. Wie bereits vorher erwähnt, weicht der mit steigender Dotierung monoton sinkende Verlauf der Gitter- wie auch der Spinfluktuationen ab dem Bereich der optimalen Dotierung klar vom Verlauf der dehnungssensitiven Widerstandsanisotropie und damit der Nernst-Daten ab. Für höhere Dotierlevel von Co sinken die Maße für Spin- und Gitterfluktuationen stark und resultieren in vernachlässigbar kleinen Werten für Co-Gehälter von $x \approx 0,1$. In diesem x -Bereich hat ν/T immer noch einen bemerkenswert großen Absolutwert. Daraus folgt, dass der Nernst-Koeffizient ab $x = 0,040$ wie $-d\eta/d\epsilon$ an die orbitalen Fluktuationen in der tetragonalen Phase der Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂-Kristalle koppelt und diese den Absolutwert von ν/T dominieren.

Natürlich könnten die Spin- oder Gitterfluktuationen den Nernst-Koeffizienten auch teilweise beeinflussen. Im Gegensatz zu $-d\eta/d\epsilon$, der quasi ausschließlich auf die Orbitalfluktuationen zu reagieren scheint, würde der Nernst-Koeffizient, wenn er im undotierten BaFe₂As₂ auf mehrere Fluktuationen gleichzeitig sensitiv reagiert, vergleichsweise höhere ν/T -Werte in BaFe₂As₂ haben. Das könnte den Unterschied zwischen diesen beiden - für höhere x korrelierte - Messgrößen erklären.

In Verbindung mit den Messungen der Spin- und der Gitterfluktuationen lässt das den Schluss zu, dass die Orbitalfluktuationen von den beiden letzteren ab der optimalen Konzentration von $x \approx 0,06$ entkoppeln und für größere x das Phasendiagramm dominieren. Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Nernst-Daten in Kombination mit den anderen Datensätzen einen starken Hinweis darauf liefern, dass der primäre Ordnungsparameter der nematischen Ordnung und damit die Ursache für die Rotationssymmetriebrechung unterhalb T_{nem} aus der orbitalen Anisotropie resultieren.

Dies wirft die Frage auf, inwieweit die nematische Ordnung und ihre Fluktuationen eventuell auch einen Schlüssel für die Kopplung der Supraleitung oder zumindest die Erhöhung von T_c der supraleitenden Phase darstellen können. Diese Frage ist Gegenstand aktueller theoretischer Forschungsarbeiten. Zu den beiden grundlegend verschiedenen primären Ordnungsparametern der Spinordnung wie auch der orbitalen Ordnung existieren theoretische Modelle, die aufgrund der jeweiligen Fluktuationen Schlüsse über die Supraleitung

ziehen. Zum Beispiel scheint die orbitale Ordnung [275–278] Supraleitung mit konventionellem s^{++} Zustand zu favorisieren. Während für die Spin-induzierte nematische Phase Rechnungen für itinerante [103, 279] und lokalisierte Elektronen [280–283] existieren, die eher einen vorzeichenändernden s^{+-} Zustand für die Supraleitung hervorrufen sollen. Diese s^{+-} Wellenfunktion ist, einer Berechnung für die FeAs-Supraleiter folgend, recht fragil gegenüber Defektstreuung [284]. Das würde heißen, die Supraleitung im konventionellen s^{++} Zustand, würde nach den hier präsentierten theoretischen Ergebnissen stabiler und als das wahrscheinlichere Szenario angesehen. Dieses theoretische Ergebnis für die Supraleitung, stimmt mit dem Resultat dieser Arbeit von dominanten Orbitalfluktuationen überein.

6.3. Zusammenfassung

Gegenstand der Untersuchungen waren die Phasendiagramme von innerhalb und außerhalb der quasi zweidimensionalen FeAs-Ebenen dotiertem BaFe_2As_2 . Zur Untersuchung der Phasendiagramme und der Phasenübergangstemperaturen wurden verschiedene charakterisierende Messungen, wie der spezifische Widerstand, der Hall-Koeffizient und die magnetische Suszeptibilität angewendet. Das bei tiefen Temperaturen orthorhombische und antiferromagnetisch ordnende BaFe_2As_2 kann gleichermaßen durch Substitution des Fe mit Rh und durch Substitution von Ba mit Rb zu einem Hochtemperatursupraleiter dotiert werden. Neben dem Auftauchen der Supraleitung unterdrückt die Dotierung die orthorhombische und magnetische Phase. Das gleiche Ergebnis zeigte sich im vorherigen Kapitel 5.3. für NaFeAs mit Co und Rh substituiert für Fe. Dabei ist das elektronische Phasendiagramm unter Co- und Rh-Dotierung in NaFeAs vergleichbar. Dies gilt ebenso für Co- und Rh-Dotierung im BaFe_2As_2 . Eine Ausnahme bildet das extrem drucksensitive CaFe_2As_2 . Obwohl es auch die 122-Struktur des BaFe_2As_2 besitzt, sind die Phasendiagramme zwischen Co- und Rh-Dotierung an der Fe-Position nicht vergleichbar [191]. Ansonsten haben die hier untersuchten Supraleiter ein allgemein geltendes Verhalten gegenüber formaler Elektrondotierung mit Co und Rh an der Fe-Position. Der dominierende Parameter zur Bestimmung des Phasendiagramms ist die dotierte Elektronenzahl. Dieses Wissen lässt sich hervorragend nutzen, um Messungen, die an verschiedenen dotierten FeAs-Supraleitern vorgenommen wurden, zu vergleichen.

Ein ähnlich allgemeines Bild ergibt die formale Lochdotierung an der Ba-Position in BaFe_2As_2 . Im Vergleich der Phasendiagramme von BaFe_2As_2 unter Rb- und K-Dotierung sind keine auffälligen Unterschiede auszumachen. Dass die unter Rb- und K-Dotierung entstehenden elektronischen Phasendiagramme tatsächlich identisch sind, ist dabei sicher eine verfrühte Aussage. Das Rb-Phasendiagramm steht nur teilweise zur Verfügung, da eine Herstellung Rb-dotierter BaFe_2As_2 in der überdotierten Seite des Phasendiagramms

chemisch große Herausforderungen darstellt. Sie ist bis heute nicht in einkristalliner Form möglich.

Trotz aller Gemeinsamkeiten haben die Phasendiagramme von NaFeAs und BaFe_2As_2 einige Besonderheiten. BaFe_2As_2 hat in der undotierten Form einen gemeinsamen Phasenübergang von Struktur und magnetischer Ordnung und ist nicht supraleitend. NaFeAs hingegen ist schon in der undotierten Verbindung teilweise supraleitend und die Phasenübergänge entwickeln sich nicht bei der gleichen Temperatur. Auffällig ist auch, dass die Unterdrückung der orthorhombischen und magnetischen Phase und damit die Induzierung der vollen Supraleitung in NaFeAs mit sehr viel kleineren Konzentrationen von Rh oder Co möglich ist. Während sich das maximale T_c in NaFeAs bei $x \approx 0,02$ findet, muss hingegen in $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ nahezu die sechsfache Menge Rh verwendet werden, um das maximale T_c zu erhalten. Noch größer ist der Unterschied, wenn man außerhalb der FeAs-Ebenen dotiert. Zum Beispiel für Rb-Substitution des Ba ist mit $x = 0,4$ eine vielfach höhere Menge an Dotierung nötig um die kritische Temperatur der Supraleitung in dem gleichen Maße zu erhöhen.

Neben den Unterschieden, die sich unter Dotierung für das Auftreten der Phasen ergeben, ändert sich die elektronische Struktur in gewissen Dotierbereichen des Phasendiagramms, sodass die Transportkoeffizienten teilweise extrem beeinflusst werden. So wird der im undotierten BaFe_2As_2 in der SDW-Phase messbare Anstieg der Mobilität der Ladungsträger mit formaler Elektrondotierung unterdrückt. Der Anstieg des Widerstandes und des Nernst-Koeffizients, der durch die gestiegene Mobilität primär beeinflusst wird, hat schon für $x = 0,040$ Rh-Dotierung in der SDW-Phase ein geändertes Vorzeichen. Für starke formale Lochdotierung außerhalb der Ebenen in den 122-Systemen ändert sich die Topologie der Fermifläche. Daraus folgt, dass sich die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität wie auch des elektrischen Transports extrem mit der Dotierung ändert. Scheinbar nähert sich mit steigender Dotierung eine van-Hove-Singularität mit ihrer divergierenden Zustandsdichte der Fermienergie. Diese beeinflusst die elektronische Struktur temperaturabhängig und induziert eine Änderung der Ladungsträgerdichte, sodass sie ρ , R_H und χ signifikant beeinflussen kann.

Bei all den gemessenen Unterschieden in Teilbereichen der Phasendiagramme folgen diese im Allgemeinen doch einem generellen Muster, das für NaFeAs und BaFe_2As_2 verblüffend ähnlich ist. Es scheint, dass die gleiche Physik verantwortlich für die Ausbildung der verschiedenen Phasen ist. Daher ist es wichtig zu verstehen, aus welchem Normalzustand die supraleitende Phase und die scheinbar damit konkurrierenden Phasenübergänge der Struktur und der magnetischen Ordnung entstehen. In den NaFeAs -Verbindungen scheinen Fluktuationen den Widerstand und den Hall-Koeffizienten zu beeinflussen, da zusätzliche Streueffekte schon bei hohen Temperaturen nachweisbar sind. Diese Fluktua-

tionen scheinen ein Hinweis auf die Rotationssymmetriebrechung durch die Struktur, die Spins und die orbitale Ordnung zu sein. Demzufolge würde es sich um nematische Fluktuationen handeln, aus deren Analyse Schlüsse auf den primären Ordnungsparameter der nematischen Phase gezogen werden könnten.

Dazu ist ein näheres Studium auch der elektrothermischen Transportkoeffizienten notwendig. Das ist in dieser Arbeit am Beispiel von Rh-dotiertem BaFe_2As_2 geschehen. Zwar ist der elektrische Transport in den dotierten BaFe_2As_2 -Verbindungen scheinbar recht unempfindlich auf eventuell auftretende zusätzliche Streueffekte durch Fluktuationen, allerdings sind die Wärmeleitfähigkeit und der Nernst-Koeffizient umso sensitiver auf die Fluktuationen. Die Messung des thermischen Transportkoeffizienten, das heißt die Wärmeleitfähigkeit, offenbart klare Anomalien, die nur durch zusätzliche Streueffekte erklärt werden können. Diese Streueffekte werden durch eine Korrelation mit dem elastischen Modul des Strukturübergangs auf Fluktuationen des Gitters zurückgeführt. Im Gegensatz dazu muss der Nernst-Koeffizient in der tetragonalen Phase von Fluktuationen der elektronischen Struktur dominiert sein. Aus dem Vergleich mit anderen Messdaten, die auf die Fluktuationen sensitiv reagieren, lässt sich schließen, dass der Nernst-Koeffizient dominant von den orbitalen Fluktuationen beeinflusst wird. Diese orbitalen Fluktuationen sind im gesamten Phasendiagramm vorhanden und werden bei optimaler Dotierung, das heißt dem höchsten T_c der Supraleitung, stärker. Dieser Fakt deutet daraufhin, dass die orbitale Anisotropie die Ursache für die Rotationssymmetriebrechung in der nematischen Phase ist.

Mit diesem Wissen ist die kürzliche Entdeckung eines extrem gestiegenen T_c für dünne FeSe-Schichten auf Substraten [285] interessant, denn eine NMR-Studie in diesem Material zeigt klare Hinweise auf ausbleibende Spinfluktuationen, da die Spin-Gitter-Relaxationsrate $1/T_1T$ nicht wie in anderen Supraleitern üblich [211], schon oberhalb von T_S ansteigt, sondern eher absinkt [286]. Die langsamen, niederenergetischen Fluktuationen in FeSe sind also schwächer gekoppelt oder sogar komplett entkoppelt, was dieses Material als guten Ausgangspunkt für weitere systematische Untersuchungen der Fluktuationskanäle aufzeigt. Mit dem Nernst-Koeffizienten existiert, folgend aus den vorherigen Betrachtungen, eine Messmethode, die, in ähnlicher Form durchgeführt, orbitale Fluktuationen aufdecken kann. Der Nernst-Effekt ist damit prädestiniert, mit dessen Hilfe weitere Supraleiterfamilien hinsichtlich der Fluktuationen in der tetragonalen Phase zu untersuchen.

Für diese weiterführenden Betrachtungen wären thermische und elektrothermische Transportmessungen am FeSe und anderen Supraleiterfamilien notwendig. Dafür sind reine Einkristalle mit einer Mindestlänge von mehr als 1 mm nötig. Mit diesen Daten könnte man die Streueffekte über die verschiedenen Hochtemperatursupraleiterstrukturen hinweg verfolgen. Als zweite Herangehensweise sollten ausgewählte Transportkoeffizienten an entzwill-

lingten Kristallen mit gleichzeitiger Messung der Dehnung durchgeführt werden. Widerstandsmessungen haben gezeigt, wie hilfreich diese Methode ist. Der Nernst-Koeffizient sollte unter Dehnung und damit Entzwilligung ebenfalls eine extreme Anisotropie aufweisen und wäre hervorragend für eine solche Untersuchung geeignet. Ein weiteres Hilfsmittel könnten Messungen der Fermifläche über das gesamte Phasendiagramm sein, um eine fundierte Grundlage der Fermiflächentopologie für realistische Bandmodelle für die Boltzmanntheorie zu liefern. Damit wäre ein noch tieferer Einblick in die hier gemessenen Transportkoeffizienten möglich.

7. Zusammenfassung

Der Fokus dieser experimentellen Arbeit liegt auf der Untersuchung emergenter Quantenzustände korrelierter quasi zweidimensionaler Elektronensysteme mithilfe der Messung elektrischer und thermischer Transportkoeffizienten.

Einen ersten Schwerpunkt der Untersuchungen bildet das Iridat Sr_2IrO_4 . Es ist ein Modellsystem Spin-Bahn-gekoppelter Momente auf einem zweidimensionalen Quadratgitter mit antiferromagnetischem Grundzustand. Zur Klärung der Frage, ob Anregungen dieser Pseudospin-Momente, wie im nahezu isostrukturellen $S = 1/2$ La_2CuO_4 , zum Wärmetransport beitragen, wurde die Wärmeleitfähigkeit innerhalb und senkrecht zu den zweidimensionalen Ebenen in einem Sr_2IrO_4 -Einkristall gemessen. Die Wärmeleitfähigkeit entlang und quer zu den Ebenen weisen wesentliche Unterschiede auf. Rechtwinklig zu den Ebenen ist die Wärmeleitfähigkeit rein phononisch, entlang der Ebenen weicht sie jedoch deutlich davon ab. Diese Abweichung lässt sich nur durch einen Beitrag magnetischer Anregungen zum Wärmetransport innerhalb der Ebenen erklären. Mit dieser Arbeit wurde das erste Mal ein Pseudospin-Wärmetransport in einer Iridiumverbindung nachgewiesen. Durch die Analyse der magnetischen Wärmeleitfähigkeit mithilfe eines kinetischen Modells für den zweidimensionalen Wärmetransport konnte für tiefe Temperaturen eine magnetische freie Weglänge von 32 nm berechnet werden. Die freie Weglänge wird bei tiefen Temperaturen nur durch die temperaturunabhängige Magnon-Grenzflächenstreuung limitiert. Mithilfe der magnetischen freien Weglänge bei erhöhten Temperaturen lies sich die Dynamik der magnetischen Anregungen ermitteln. Aus diesen Ergebnissen wird die Schlussfolgerung gezogen, dass die freie Weglänge nicht durch die Spin-Spin-Korrelationslänge sondern durch einen temperaturaktivierten hochenergetischen Streuprozess limitiert ist. Der Vergleich auf der Grundlage der ermittelten charakteristischen Temperatur des Streuprozesses aus der magnetischen freien Weglänge in La_2CuO_4 legt offen, dass bei diesem Material nicht der gleiche Streuprozess wie in Sr_2IrO_4 für die Unterdrückung der magnetischen Wärmeleitfähigkeit verantwortlich ist. Die Ergebnisse dieser Forschungsarbeit an Sr_2IrO_4 sind ein guter Ausgangspunkt für weitergehende Untersuchungen des Wärmetransportes in frustrierten Magneten mit Pseudospins.

Einen zweiten Schwerpunkt der Arbeit bildeten die Transportmessungen an den dotierten FeAs-Supraleitern NaFeAs und BaFe_2As_2 . Die eingehende und erstmalige Unter-

suchung des Phasendiagramms von formal elektrondotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristallen mithilfe von Widerstand, magnetischer Suszeptibilität und spezifischer Wärmekapazität zeigt klar, dass die Phasendiagramme von isovalenten Rh- und Co-dotiertem NaFeAs nahezu identisch sind. In beiden Supraleiterfamilien kann durch Dotierung am Fe-Platz eine vollständige Volumensupraleitung induziert werden, wenn die in der Ausgangssubstanz auftretenden Phasen der orthorhombischen Struktur und der antiferromagnetischen Spindichtewelle nahezu unterdrückt sind. Ebenso zeigen die SDW und die supraleitende Phase unter Rh- und Co-Dotierung im elektrischen Phasendiagramm die gleiche Entwicklung. Lediglich die strukturelle Phase in der Nähe der optimalen Dotierung weicht in beiden Materialien voneinander ab. Sie ist im Co-dotierten NaFeAs zu stärkeren Dotierstufen ausgedehnter. Der Hall-Koeffizient ändert sich extrem am strukturellen Phasenübergang und unterstützt diese Aussage, durch das Ausbleiben des typischen Anstiegs des absoluten Hall-Koeffizienten im optimal dotierten $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ -Kristall. Für BaFe_2As_2 unter Rh- und Co-Dotierung ergeben sich ebenfalls vergleichbare Phasendiagramme. In den beiden Verbindungen ist das Phasendiagramm ganz offenbar nur von der dotierten Ladung abhängig. Damit bilden die Messungen beider Dotierreihen eine gemeinsame Grundlage für eine weiterführende Analyse.

Substituiert man Fe in NaFeAs mit formal lochdotierenden Elementen wie Mn oder Cr, ändern sich die Eigenschaften der Ausgangssubstanz wesentlich. Neben einer völligen Unterdrückung der strukturellen und magnetischen Phase kann keine Supraleitung, sondern eher paramagnetisches Verhalten bis hin zu einer magnetischen Ordnung im Volumen im Fall von Cr nachgewiesen werden. Im Gegensatz dazu steht formale Lochdotierung im BaFe_2As_2 , indem Ba, das sich außerhalb der Ebenen befindet, teilweise mit Rb ersetzt wird. Durch diese Art der Dotierung ergibt sich wieder das typische Phasendiagramm der FeAs-Supraleiter. Dieses Phasendiagramm ist quasi identisch mit dem von isovalentem K-dotierten BaFe_2As_2 . Fasst man die Ergebnisse dieser Messreihen zusammen, lässt sich der Schluss ziehen, dass - außer für formale Lochdotierung innerhalb der FeAs-Ebenen - Supraleitung durch Dotierung der 111- und 122-Verbindungen erreicht wird.

Eine Besonderheit hinsichtlich der Charakterisierungsmessungen bilden die stöchiometrisch reinen 122-Verbindungen K-, Cs- und RbFe_2As_2 . Sie werden supraleitend, obwohl in allen formal elektrondotierten Verbindungen die supraleitende Phase für ein gewisses Dotierlevel komplett unterdrückt wird. Zusätzlich zeigen sie einen extrem temperaturabhängigen Hall-Koeffizienten sowie eine magnetische Suszeptibilität, die beide nicht mit den vorhergehenden Messungen an leicht dotiertem BaFe_2As_2 vergleichbar sind. Diesem Unterschied muss eine wesentlich andere elektronische Struktur zugrunde liegen, die im Rahmen von mindestens einem Lifshitz-Übergang und einer knapp unterhalb von E_F liegenden van-Hove-Singularität erklärbar ist. Ein anderes Modell deutet diese Besonderheiten mit-

tels extrem starker Korrelation, also einer stark gestiegenen Coulomb-Abstoßung. Welches der beiden Szenarien die wahre Physik abbildet, oder ob ein Zusammenspiel beider Phänomene vorliegt, lässt sich nur mit weiterführenden Messungen an diesen Systemen klären.

Die Gesamtheit der in dieser Arbeit charakterisierten Phasendiagramme bilden die Grundlage für eine tiefergehende Analyse der in nahezu allen FeAs-Ausgangsmaterialien vorkommenden Rotationssymmetriebrechung von der tetragonalen in die orthorhombische Struktur, die aus der Rotationssymmetriebrechung des elektronischen Systems folgt. Dieser nematische Phasenübergang entwickelt Anisotropien in der Orbital- und Spinstruktur und es können ihm Fluktuationen dieser Anisotropien in allen drei Ordnungen vorausgehen. Die Fluktuationen oberhalb des Phasenübergangs sind mit ausgewählten Transportkoeffizienten messbar. Im Rh-dotierten NaFeAs lässt sich mithilfe der Widerstandskrümmungsänderung und einer vom phänomenologischen Modell abweichenden Temperaturabhängigkeit des Hall-Winkels ein Übergangsbereich im gesamten Phasendiagramm definieren. Dieser markiert durchgehend eine Änderung im Streuprozess der Ladungsträger. Mit steigender Konzentration der Dotierung sinkt die Übergangstemperatur nichtmonoton und ist vergleichbar mit der charakteristischen Temperatur einer ähnlichen Analyse an Co-dotiertem NaFeAs. Der Übergangsbereich deutet damit auf das Einsetzen der nematischen Fluktuationen weit oberhalb der nematischen Ordnung hin und ist auch für hohe Dotierungen nachweisbar. Mit den hier angewandten Methoden lässt sich also tatsächlich ein Fluktuationbereich im gesamten Phasendiagramm von NaFeAs messen.

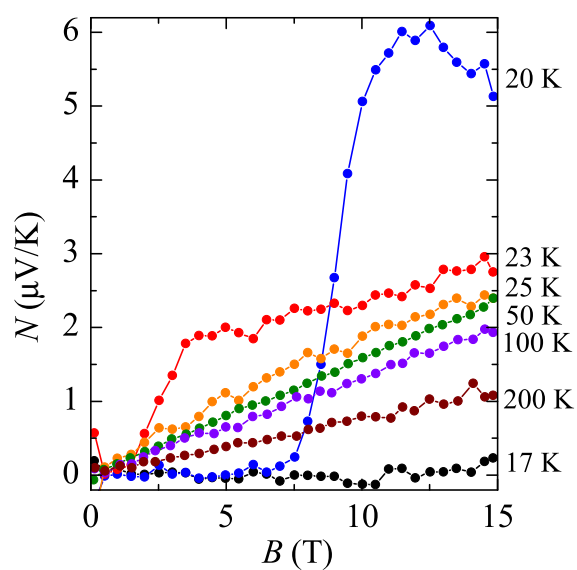
Um diese Fluktuationen eingehender zu studieren, wird das Rh-dotierte BaFe₂As₂ mithilfe von thermischen und elektrothermischen Transportmessungen näher untersucht. Die Temperaturabhängigkeit des erhaltenen phononischen Anteils der Wärmeleitfähigkeit zeigt im $x = 0,040$ dotierten Kristall ein Maximum bei hohen Temperaturen, das nicht mit dem Standardmodell phononischer Wärmeleitfähigkeit vereinbar ist. Dieses Maximum ist eine klare Manifestation eines einsetzenden Streuprozesses der Phononen mit fallender Temperatur. Das Einsetzen dieser zusätzlichen Streuung geht mit einer etwa zehnpromzentigen Änderung des elastischen Moduls des Strukturphasenübergangs einher. Es kann klar nachgewiesen werden, dass die phononische Wärmeleitfähigkeit sensitiv auf die Gitterfluktuationen reagiert.

Der Nernst-Koeffizient in den Ba(Fe_{1-x}Rh_x)₂As₂-Kristallen ist in der tetragonalen Phase positiv und erhöht und lässt sich nicht vollständig mit Mehrbandeffekten oder Variationen der Ladungsträgerdichte erklären, auch nicht mit Hilfe elaborierter Modelle mit Interbandwechselwirkungen. Der Nernst-Koeffizient muss demzufolge dominant von den Fluktuationen der anisotropen Ordnung beeinflusst werden. Der Verlauf des dotierungsabhängigen Absolutwertes des Nernst-Koeffizienten ist nichtmonoton und zeigt ab der optimalen Rh-Konzentration eine klare Korrelation mit dehnungssensitiven Widerstands-

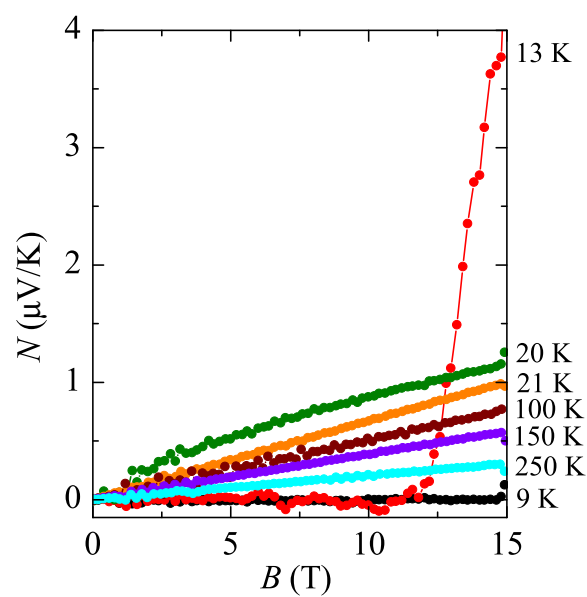
anisotropieexperimenten. Dieser Kurvenverlauf im Phasendiagramm ist eindeutig nicht mit dem Verlauf der Fluktuationen des Gitters und der Spins vereinbar. Daraus kann man die Schlussfolgerung ziehen, dass der Nernst-Koeffizient dominant auf die Orbitalfluktuationen in der tetragonalen Phase reagiert. Der Verlauf des Nernst-Koeffizienten wird bei etwa der optimalen Rh-Konzentration mit der höchsten kritischen Temperatur nichtmonoton, dies deutet deutlich auf ein Entkoppeln der verschiedenen Fluktuationskanäle und auf ein Zusammenspiel von Supraleitung und orbitalen Fluktuationen hin. Im überdotierten Bereich des Phasendiagramms sind die orbitalen Fluktuationen auch klarer ausgeprägt als die Spin- und Gitterfluktuationen. Diese Beobachtungen ergeben einen sehr starken Hinweis darauf, dass die nematische Phase ihre Ursache in der orbitalen Anisotropie hat. Es konnte nachgewiesen werden, dass mit der Wärmeleitfähigkeit und dem Nernst-Koeffizienten zwei Transportkoeffizienten zur Verfügung stehen, die auf verschiedene Fluktuationen sensitiv reagieren und so Aussagen über die nematischen Fluktuationskanäle zulassen.

Die Durchführung der hier beschriebenen Experimente und Messungen an weiteren Supraleiterklassen und der Vergleich der dabei gemessenen Daten verspricht tiefe Einsichten in das Zusammenspiel der Fluktuationen und damit auch in die Kopplung zwischen den nematischen Fluktuationen und der Hochtemperatursupraleitung. Weiterhin sind die Ergebnisse dieser Arbeit interessant für die Weiterentwicklung der theoretischen Modelle, sowohl für den Transport in der tetragonalen Phase der FeAs-Supraleiter, als auch für etwaige Kopplungsmechanismen der Cooper-Paare.

A. Anhang



(a) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ mit $x = 0,061$.



(b) $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ mit $x = 0,087$.

Abbildung A.0.1.: Nernst-Signal in Abhängigkeit des magnetischen Feldes für feste Temperaturen.

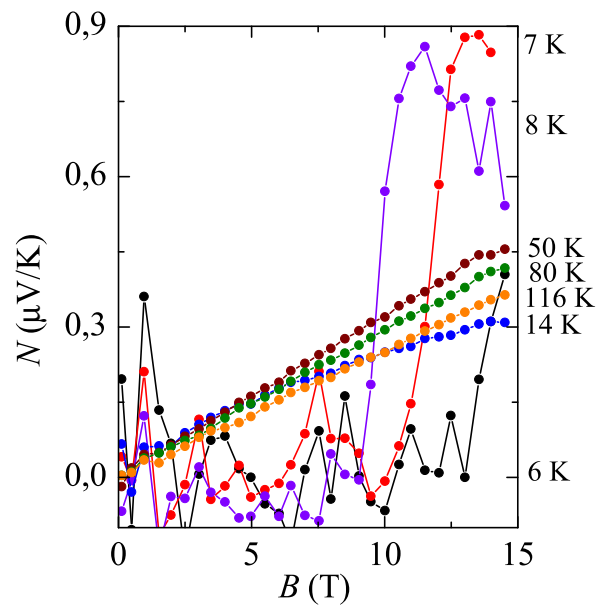


Abbildung A.0.2.: Nernst-Signal von $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x)_2\text{As}_2$ mit $x = 0,107$ in Abhängigkeit des magnetischen Feldes

Literaturverzeichnis

- [1] J. Richter, J. Schulenburg, and A. Honecker, *Quantum magnetism in two dimensions*, Lecture Notes in Physics, Vol. 645 (Berlin: Springer, 2004) p. 85.
- [2] E. Manousakis, *Rev. Mod. Phys.* **63**, 1 (1991).
- [3] H.-J. Mikeska and A. K. Kolezhuk, *One-dimensional magnetism*, Lecture Notes in Physics, Vol. 645 (Berlin: Springer, 2004) p. 1.
- [4] C. Hess, *Europ. Phys. J.* **151**, 73 (2007).
- [5] E. Fradkin and S. A. Kivelson, *Nature Physics* **8**, 864 (2012).
- [6] J. M. Tranquada, H. Woo, T. G. Perring, H. Goka, G. D. Gu, G. Xu, M. Fujita, and K. Yamada, *Nature* **429**, 534 (2004).
- [7] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, *Rev. Mod. Phys.* **72**, 969 (2000).
- [8] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [9] M. Rotter, M. Tegel, and D. Johrendt, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 107006 (2008).
- [10] F.-C. Hsu, J.-Y. Luo, K.-W. Yeh, T.-K. Chen, T.-W. Huang, P. M. Wu, Y.-C. Lee, Y.-L. Huang, Y.-Y. Chu, D.-C. Yan, and M.-K. Wu, *Proc. Nat. Ac. Sci.* **105**, 14262 (2008).
- [11] H. K. Onnes, *Comm. Phys. Lab. Uni. Leiden* **14 II**, 818 (1911).
- [12] J. M. Ziman, *Electrons and Phonons* (Oxford: Clarendon Press, 2007).
- [13] J. M. Ziman, *Prinzipien der Festkörpertheorie* (Frankfurt am Main: Harri Deutsch, 1999).
- [14] T. M. Tritt, *Recent Trends in Thermoelectric Materials Research II* (San Diego: Academic Press, 2001).

- [15] K. Behnia, *Fundamentals of Thermoelectricity* (Oxford: University Press, 2015).
- [16] N. W. Ashcroft and D. N. Mermin, *Festkörperphysik* (München: Oldenburg Verlag, 2013).
- [17] I. A. Campbell, *Transport Properties of Ferromagnets*, Ferromagnetic Materials, Vol. 3 (Amsterdam: North-Holland, 1982).
- [18] H. Kontani, *Transport Phenomena in Strongly Correlated Fermi Liquids* (Berlin: Springer Verlag, 2013).
- [19] M. Matusiak, E. Pomjakushina, and K. Conder, [Phys. C Supercond. **483**, 21 \(2012\)](#).
- [20] P. W. Anderson, [Phys. Rev. Lett. **67**, 2092 \(1991\)](#).
- [21] T. R. Chien, Z. Z. Wang, and N. P. Ong, [Phys. Rev. Lett. **67**, 2088 \(1991\)](#).
- [22] Y. Dagan and R. L. Greene, [Phys. Rev. B **76**, 024506 \(2007\)](#).
- [23] Y. J. Yan, A. F. Wang, X. G. Luo, Z. Sun, J. J. Ying, G. J. Ye, P. Chen, J. Q. Ma, and X. H. Chen, [ArXiv e-prints \(2013\)](#), [arXiv:1301.1734](#).
- [24] E. Arushanov, S. Levchenko, G. Fuchs, B. Holzapfel, S. Drechsler, and L. Schultz, [J. Supercond. Nov. Magn. **24**, 2285 \(2011\)](#).
- [25] A. F. Wang, J. J. Ying, X. G. Luo, Y. J. Yan, D. Y. Liu, Z. J. Xiang, P. Cheng, G. J. Ye, L. J. Zou, Z. Sun, and X. H. Chen, [New J. Phys. **15**, 043048 \(2013\)](#).
- [26] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, 14th ed. (Oldenburg Verlag München, 2006).
- [27] M. A. Brown, [J. Phys. C **6**, 642 \(1973\)](#).
- [28] O. Mityashkin, *Magnetic heat transport in low-dimensional quantum spin systems*, Ph.D. thesis, TU Dresden (2013).
- [29] A. Mohan, *Low-Dimensional Quantum Magnets: Single Crystal Growth and Heat Transport Studies*, Ph.D. thesis, TU Dresden (2014).
- [30] R. Berman, *Thermal Conduction in Solids* (Clarendon Press, Oxford, 1976).
- [31] J. G. Checkelsky, R. Thomale, L. Li, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and N. P. Ong, [Phys. Rev. B **86**, 180502 \(2012\)](#).
- [32] J. Bardeen, G. Rickayzen, and L. Tewordt, [Phys. Rev. **113**, 982 \(1959\)](#).

- [33] G. D. Cody and R. W. Cohen, [Rev. Mod. Phys. **36**, 121 \(1964\)](#).
- [34] J. K. Hulm, [Proc. R. Soc. London, Ser. A **204**, 98 \(1950\)](#).
- [35] J. L. Olsen, [Proc. Phys. Soc. A **65**, 518 \(1952\)](#).
- [36] R. C. Yu, M. B. Salamon, J. P. Lu, and W. C. Lee, [Phys. Rev. Lett. **69**, 1431 \(1992\)](#).
- [37] R. Movshovich, M. Jaime, J. D. Thompson, C. Petrovic, Z. Fisk, P. G. Pagliuso, and J. L. Sarrao, [Phys. Rev. Lett. **86**, 5152 \(2001\)](#).
- [38] Y. Nakajima, Y. Kurosaki, and T. Tamegai, [J. Phys. Conf. Ser. **400**, 022080 \(2012\)](#).
- [39] A. F. May, M. A. McGuire, J. E. Mitchell, A. S. Sefat, and B. C. Sales, [Phys. Rev. B **88**, 064502 \(2013\)](#).
- [40] C. Hess, B. Büchner, U. Ammerahl, L. Colonescu, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig, and A. Revcolevschi, [Phys. Rev. Lett. **90**, 197002 \(2003\)](#).
- [41] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, G. Roth, G. Behr, B. Büchner, and C. Hess, [Phys. Rev. B **81**, 020405 \(2010\)](#).
- [42] A. V. Sologubenko, E. Felder, K. Giannò, H. R. Ott, A. Vietkine, and A. Revcolevschi, [Phys. Rev. B **62**, R6108 \(2000\)](#).
- [43] C. Hess, H. ElHaes, A. Waske, B. Büchner, C. Sekar, G. Krabbes, F. Heidrich-Meisner, and W. Brenig, [Phys. Rev. Lett. **98**, 027201 \(2007\)](#).
- [44] C. Hess, C. Baumann, U. Ammerahl, B. Büchner, F. Heidrich-Meisner, W. Brenig, and A. Revcolevschi, [Phys. Rev. B **64**, 184305 \(2001\)](#).
- [45] R. L. Douglass, [Phys. Rev. **129**, 1132 \(1963\)](#).
- [46] D. Walton, J. E. Rives, and Q. Khalid, [Phys. Rev. B **8**, 1210 \(1973\)](#).
- [47] K. Behnia, [J. Phys. Cond. Mat. **21**, 113101 \(2009\)](#).
- [48] Y. Wang, Z. A. Xu, T. Kakeshita, S. Uchida, S. Ono, Y. Ando, and N. P. Ong, [Phys. Rev. B **64**, 224519 \(2001\)](#).
- [49] J. Clayhold, [Phys. Rev. B **54**, 6103 \(1996\)](#).
- [50] A. Hackl and M. Vojta, [Phys. Rev. B **80**, 220514 \(2009\)](#).
- [51] E. H. Sondheimer, [Proc. R. Soc. London, Ser. A **193**, 484 \(1948\)](#).

- [52] R. Bel, K. Behnia, and H. Berger, [Phys. Rev. Lett. **91**, 066602 \(2003\)](#).
- [53] M. Matusiak, Z. Bukowski, and J. Karpinski, [Phys. Rev. B **81**, 020510 \(2010\)](#).
- [54] R. T. Delves, [Rep. Prog. Phys. **28**, 249 \(1965\)](#).
- [55] R. Daou, J. Chang, D. LeBoeuf, O. Cyr-Choinière, F. Laliberté, F., N. Doiron-Leyraud, B. J. Ramshaw, R. Liang, D. A. Bonn, W. N. Hardy, and L. Taillefer, [Nature **463**, 519 \(2010\)](#).
- [56] A. Kondrat, G. Behr, B. Büchner, and C. Hess, [Phys. Rev. B **83**, 092507 \(2011\)](#).
- [57] M. Matusiak, Z. Bukowski, and J. Karpinski, [Phys. Rev. B **83**, 224505 \(2011\)](#).
- [58] F. Steckel, S. Rodan, R. Hermann, C. G. F. Blum, S. Wurmehl, B. Büchner, and C. Hess, [Phys. Rev. B **90**, 134411 \(2014\)](#).
- [59] A. Hackl and S. Sachdev, [Phys. Rev. B **79**, 235124 \(2009\)](#).
- [60] M. Breitzkreiz, P. M. R. Brydon, and C. Timm, [Phys. Rev. B **89**, 245106 \(2014\)](#).
- [61] M. Breitzkreiz, P. M. R. Brydon, and C. Timm, [Phys. Rev. B **88**, 085103 \(2013\)](#).
- [62] A. Hackl, M. Vojta, and S. Sachdev, [Phys. Rev. B **81**, 045102 \(2010\)](#).
- [63] W. Buckel and R. Kleiner, *Supraleitung* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2013).
- [64] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, [Rev. Mod. Phys. **66**, 1125 \(1994\)](#).
- [65] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, [Phys. Rev. **108**, 1175 \(1957\)](#).
- [66] R. P. Huebener and A. Freimuth, *Vortices in unconventional superconductors and superfluids* (Berlin: Springer, 2002).
- [67] J. R. Clem, [Phys. Rev. B **1**, 2140 \(1970\)](#).
- [68] R. P. Huebener, *Magnetic flux structures in superconductors* (Berlin: Springer, 1979).
- [69] J. Bardeen and M. J. Stephen, [Phys. Rev. **140**, A1197 \(1965\)](#).
- [70] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (New York: Dover Publications Inc, 2004).
- [71] C. W. Chu, [Nat. Phys. **5**, 787 \(2009\)](#).

- [72] M. D. Lumsden and A. D. Christianson, [J. Phys.: Cond. Mat.](#) **22**, 203203 (2010).
- [73] P. J. Hirschfeld, M. M. Korshunov, and I. I. Mazin, [Rep. Prog. Phys.](#) **74**, 124508 (2011).
- [74] J.-i. Shimoyama, [Supercond. Sc. Tech.](#) **27**, 044002 (2014).
- [75] J. R. Jeffries, N. P. Butch, H. Cynn, S. R. Saha, K. Kirshenbaum, S. T. Weir, Y. K. Vohra, and J. Paglione, [Phys. Rev. B](#) **83**, 134520 (2011).
- [76] O. Heyer, T. Lorenz, V. B. Zabolotnyy, D. V. Evtushinsky, S. V. Borisenko, I. Morozov, L. Harnagea, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, [Phys. Rev. B](#) **84**, 064512 (2011).
- [77] G. R. Stewart, [Rev. Mod. Phys.](#) **83**, 1589 (2011).
- [78] D. C. Johnston, [Advances in Physics](#) **59**, 803 (2010).
- [79] M. Rotter, M. Tegel, D. Johrendt, I. Schellenberg, W. Hermes, and R. Pöttgen, [Phys. Rev. B](#) **78**, 020503 (2008).
- [80] Q. Huang, Y. Qiu, W. Bao, M. A. Green, J. W. Lynn, Y. C. Gasparovic, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, [Phys. Rev. Lett.](#) **101**, 257003 (2008).
- [81] M. Kofu, Y. Qiu, W. Bao, S.-H. Lee, S. Chang, T. Wu, G. Wu, and X. H. Chen, [New J. Phys.](#) **11**, 055001 (2009).
- [82] N. Ni, M. E. Tillman, J.-Q. Yan, A. Kracher, S. T. Hannahs, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B](#) **78**, 214515 (2008).
- [83] X. F. Wang, T. Wu, G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, and X. H. Chen, [N J. Phys.](#) **11**, 045003 (2009).
- [84] J.-H. Chu, J. G. Analytis, C. Kucharczyk, and I. R. Fisher, [Phys. Rev. B](#) **79**, 014506 (2009).
- [85] H. Chen, Y. Ren, Y. Qiu, W. Bao, R. H. Liu, G. Wu, T. Wu, Y. L. Xie, X. F. Wang, Q. Huang, and X. H. Chen, [Europhys. Lett.](#) **85**, 17006 (2009).
- [86] M. Rotter, M. Pangerl, M. Tegel, and D. Johrendt, [Angew. Chem. Int. Ed.](#) **47**, 7949 (2008).
- [87] M.-H. Julien, H. Mayaffre, M. Horvatić, C. Berthier, X. D. Zhang, W. Wu, G. F. Chen, N. L. Wang, and J. L. Luo, [EPL](#) **87**, 37001 (2009).

- [88] C. Chu, F. Chen, M. Gooch, A. Guloy, B. Lorenz, B. Lv, K. Sasmal, Z. Tang, J. Tapp, and Y. Xue, [Physica C **469**, 326 \(2009\)](#).
- [89] D. R. Parker, M. J. P. Smith, T. Lancaster, A. J. Steele, I. Franke, P. J. Baker, F. L. Pratt, M. J. Pitcher, S. J. Blundell, and S. J. Clarke, [Phys. Rev. Lett. **104**, 057007 \(2010\)](#).
- [90] A. F. Wang, X. G. Luo, Y. J. Yan, J. J. Ying, Z. J. Xiang, G. J. Ye, P. Cheng, Z. Y. Li, W. J. Hu, and X. H. Chen, [Phys. Rev. B **85**, 224521 \(2012\)](#).
- [91] J. D. Wright, T. Lancaster, I. Franke, A. J. Steele, J. S. Möller, M. J. Pitcher, A. J. Corkett, D. R. Parker, D. G. Free, F. L. Pratt, P. J. Baker, S. J. Clarke, and S. J. Blundell, [Phys. Rev. B **85**, 054503 \(2012\)](#).
- [92] X.-P. Wang, P. Richard, Y.-B. Huang, H. Miao, L. Cevey, N. Xu, Y.-J. Sun, T. Qian, Y.-M. Xu, M. Shi, J.-P. Hu, X. Dai, and H. Ding, [Phys. Rev. B **85**, 214518 \(2012\)](#).
- [93] P. Richard, K. Nakayama, T. Sato, M. Neupane, Y.-M. Xu, J. H. Bowen, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, X. Dai, Z. Fang, H. Ding, and T. Takahashi, [Phys. Rev. Lett. **104**, 137001 \(2010\)](#).
- [94] V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, D. V. Evtushinsky, A. Koitzsch, A. A. Kordyuk, G. L. Sun, J. T. Park, D. Haug, V. Hinkov, A. V. Boris, C. T. Lin, M. Knupfer, A. N. Yaresko, B. Büchner, A. Varykhalov, R. Follath, and S. V. Borisenko, [Nat. Lett. **457**, 569 \(2009\)](#).
- [95] H. Ding, P. Richard, K. Nakayama, K. Sugawara, T. Arakane, Y. Sekiba, A. Takayama, S. Souma, T. Sato, T. Takahashi, Z. Wang, X. Dai, Z. Fang, G. F. Chen, J. L. Luo, and N. L. Wang, [EPL **83**, 47001 \(2008\)](#).
- [96] D. Hsieh, Y. Xia, L. Wray, D. Qian, K. Gomes, A. Yazdani, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and M. Z. Hasan, ArXiv e-prints (2008), [0812.2289](#).
- [97] M. Yi, D. Lu, J.-H. Chu, J. G. Analytis, A. P. Sorini, A. F. Kemper, B. Moritz, S.-K. Mo, R. G. Moore, M. Hashimoto, W.-S. Lee, Z. Hussain, T. P. Devereaux, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, [Proc. Nat. Acad. Sciences **108**, 6878 \(2011\)](#).
- [98] D. Lu, I. M. Vishik, M. Yi, Y. Chen, R. G. Moore, and Z.-X. Shen, [Ann. Rev. Cond. Matt. **3**, 129 \(2012\)](#).
- [99] D. J. Singh, [Phys. Rev. B **78**, 094511 \(2008\)](#).

- [100] L. Pan, J. Li, Y.-Y. Tai, M. J. Graf, J.-X. Zhu, and C. S. Ting, [Phys. Rev. B **88**, 214510 \(2013\)](#).
- [101] P. Dai, J. Hu, and E. Dagotto, [Nat. Phys. **8**, 709 \(2012\)](#).
- [102] S. Raghu, X.-L. Qi, C.-X. Liu, D. J. Scalapino, and S.-C. Zhang, [Phys. Rev. B **77**, 220503 \(2008\)](#).
- [103] I. Eremin and A. V. Chubukov, [Phys. Rev. B **81**, 024511 \(2010\)](#).
- [104] S. Avci, O. Chmaissem, J. Allred, S. Rosenkranz, I. Eremin, A. Chubukov, D. Bugaris, D. Chung, M. Kanatzidis, J.-P. Castellan, J. Schlueter, H. Claus, D. Khalyavin, P. Manuel, A. Daoud-Aladine, and R. Osborn, [Nat. Commun. **5**, 3845 \(2014\)](#).
- [105] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, and J. Schmalian, [Nat. Phys. **10**, 97 \(2014\)](#).
- [106] S. Jiang, H. S. Jeevan, J. Dong, and P. Gegenwart, [Phys. Rev. Lett. **110**, 067001 \(2013\)](#).
- [107] J.-H. Chu, J. G. Analytis, K. D. Greve, P. L. McMahon, Z. Islam, Y. Yamamoto, and I. R. Fisher, [Science **329**, 824 \(2010\)](#).
- [108] I. R. Fisher, L. Degiorgi, and Z. X. Shen, [Rep. Prog. Phys. **74**, 124506 \(2011\)](#).
- [109] R. Prozorov, M. A. Tanatar, N. Ni, A. Kreyssig, S. Nandi, S. L. Bud'ko, A. I. Goldman, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **80**, 174517 \(2009\)](#).
- [110] M. Yi, D. H. Lu, R. G. Moore, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, T. Yoshida, A. Fujimori, and Z.-X. Shen, [New J. Phys. **14**, 073019 \(2012\)](#).
- [111] S. Kasahara, H. J. Shi, K. Hashimoto, S. Tonegawa, Y. Mizukami, T. Shibauchi, K. Sugimoto, T. Fukuda, T. Terashima, A. H. Nevidomskyy, and Y. Matsuda, [Nat. Lett. **486**, 382 \(2012\)](#).
- [112] S. A. Kivelson, E. Fradkin, and V. J. Emery, [Nature **393**, 550 \(1998\)](#).
- [113] W. Gebhardt and U. Krey, *Phasenübergänge und kritische Phänomene* (Wiesbaden: Vieweg, 1980).
- [114] F. Steckel, M. Roslova, R. Beck, I. Morozov, S. Aswartham, D. Evtushinsky, C. G. F. Blum, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, J. Maletz, S. Borisenko, A. V. Shevelkov, A. U. B. Wolter, C. Hess, S. Wurmehl, and B. Büchner, [ArXiv e-prints \(2015\)](#), [arXiv:1502.02964](#).

- [115] N. Ni, A. Thaler, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **80**, 024511 \(2009\)](#).
- [116] N. Hlubek, *Magnetic heat transport in one-dimensional quantum antiferromagnets*, Ph.D. thesis, TU Dresden (2010).
- [117] P. A. Tipler and G. Mosca, *Physik*, 2nd ed. (Heidelberg : Spektrum, Akad. Verl., 2007).
- [118] C. Hess, *Thermischer Transport in Übergangsmetalloxiden mit niedrigdimensionalen Ladungs- und Spinstrukturen*, Ph.D. thesis, Universität Köln (2002).
- [119] Lakeshore, *User's Manual Model 340 Temperature Controller*.
- [120] Q. Huang, J. Soubeyroux, O. Chmaissem, I. Sora, A. Santoro, R. Cava, J. Krajewski, and W. P. Jr., [J. Solid State Chem. **112**, 355 \(1994\)](#).
- [121] G. Cao, J. Bolivar, S. McCall, J. E. Crow, and R. P. Guertin, [Phys. Rev. B **57**, R11039 \(1998\)](#).
- [122] H. Watanabe, T. Shirakawa, and S. Yunoki, [Phys. Rev. Lett. **105**, 216410 \(2010\)](#).
- [123] O. F. Schirmer, A. Forster, H. Hesse, M. Wohlecke, and S. Kapphan, [J. Phys. C **17**, 1321 \(1984\)](#).
- [124] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, [Phys. Rev. Lett. **101**, 076402 \(2008\)](#).
- [125] H. Okabe, M. Isobe, E. Takayama-Muromachi, A. Koda, S. Takeshita, M. Hiraishi, M. Miyazaki, R. Kadono, Y. Miyake, and J. Akimitsu, [Phys. Rev. B **83**, 155118 \(2011\)](#).
- [126] S. Bahr, A. Alfonsov, G. Jackeli, G. Khaliullin, A. Matsumoto, T. Takayama, H. Takagi, B. Büchner, and V. Kataev, [Phys. Rev. B **89**, 180401 \(2014\)](#).
- [127] F. Ye, S. Chi, B. C. Chakoumakos, J. A. Fernandez-Baca, T. Qi, and G. Cao, [Phys. Rev. B **87**, 140406 \(2013\)](#).
- [128] N. S. Kini, A. M. Strydom, H. S. Jeevan, C. Geibel, and S. Ramakrishnan, [J. Phys. Cond. Mat. **18**, 8205 \(2006\)](#).
- [129] O. B. Korneta, T. Qi, S. Chikara, S. Parkin, L. E. De Long, P. Schlottmann, and G. Cao, [Phys. Rev. B **82**, 115117 \(2010\)](#).

- [130] I. Fina, X. Marti, D. Yi, J. Liu, J. H. Chu, C. Rayan-Serrao, S. Suresha, A. B. Shick, J. Železný, T. Jungwirth, J. Fontcuberta, and R. Ramesh, [Nat. Commun. **5**, 4671 \(2014\)](#).
- [131] S. Chikara, O. Korneta, W. P. Crummett, L. E. DeLong, P. Schlottmann, and G. Cao, [Phys. Rev. B **80**, 140407 \(2009\)](#).
- [132] J. Kim, D. Casa, M. H. Upton, T. Gog, Y.-J. Kim, J. F. Mitchell, M. van Veenendaal, M. Daghofer, J. van den Brink, G. Khaliullin, and B. J. Kim, [Phys. Rev. Lett. **108**, 177003 \(2012\)](#).
- [133] M. F. Cetin, P. Lemmens, V. Gnezdilov, D. Wulferding, D. Menzel, T. Takayama, K. Ohashi, and H. Takagi, [Phys. Rev. B **85**, 195148 \(2012\)](#).
- [134] Y. Hirata, H. Tajima, and K. Ohgushi, [J. Phys. Soc. Japan **82**, 035002 \(2013\)](#).
- [135] G. Jackeli and G. Khaliullin, [Phys. Rev. Lett. **102**, 017205 \(2009\)](#).
- [136] F. Wang and T. Senthil, [Phys. Rev. Lett. **106**, 136402 \(2011\)](#).
- [137] Y. Qi, C. Xu, and S. Sachdev, [Phys. Rev. Lett. **102**, 176401 \(2009\)](#).
- [138] A. V. Sologubenko, K. Giannò, H. R. Ott, A. Vietkine, and A. Revcolevschi, [Phys. Rev. B **64**, 054412 \(2001\)](#).
- [139] G. A. Slack and R. Newman, [Phys. Rev. Lett. **1**, 359 \(1958\)](#).
- [140] G. A. Slack, [Phys. Rev. **122**, 1451 \(1961\)](#).
- [141] M. Hofmann, T. Lorenz, G. S. Uhrig, H. Kierspel, O. Zabara, A. Freimuth, H. Kageyama, and Y. Ueda, [Phys. Rev. Lett. **87**, 047202 \(2001\)](#).
- [142] P. Sengupta, A. W. Sandvik, and R. R. P. Singh, [Phys. Rev. B **68**, 094423 \(2003\)](#).
- [143] M. K. Crawford, M. A. Subramanian, R. L. Harlow, J. A. Fernandez-Baca, Z. R. Wang, and D. C. Johnston, [Phys. Rev. B **49**, 9198 \(1994\)](#).
- [144] M. Hofmann, T. Lorenz, K. Berggold, M. Grüninger, A. Freimuth, G. S. Uhrig, and E. Brück, [Phys. Rev. B **67**, 184502 \(2003\)](#).
- [145] J. Oitmaa and E. Bornilla, [Phys. Rev. B **53**, 14228 \(1996\)](#).
- [146] S. Fujiyama, H. Ohsumi, T. Komesu, J. Matsuno, B. J. Kim, M. Takata, T. Arima, and H. Takagi, [Phys. Rev. Lett. **108**, 247212 \(2012\)](#).

- [147] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, S. Nishimoto, A. Revcolevschi, S.-L. Drechsler, G. Behr, J. Trinckauf, J. E. Hamann-Borrero, J. Geck, B. Büchner, and C. Hess, [Phys. Rev. B **84**, 214419 \(2011\)](#).
- [148] N. Hlubek, X. Zotos, S. Singh, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, B. Büchner, and C. Hess, [J. Stat. Mech. Theory and Exp. **2012**, P03006 \(2012\)](#).
- [149] S. J. Moon, M. W. Kim, K. W. Kim, Y. S. Lee, J.-Y. Kim, J.-H. Park, B. J. Kim, S.-J. Oh, S. Nakatsuji, Y. Maeno, I. Nagai, S. I. Ikeda, G. Cao, and T. W. Noh, [Phys. Rev. B **74**, 113104 \(2006\)](#).
- [150] E. Colombier, S. L. Bud'ko, N. Ni, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **79**, 224518 \(2009\)](#).
- [151] C. Chu and B. Lorenz, [Physica C **469**, 385 \(2009\)](#).
- [152] H. Luetkens, H.-H. Klauss, M. Kraken, F. J. Litterst, T. Dellmann, R. Klingeler, C. Hess, R. Khasanov, A. Amato, C. Baines, M. Kosmala, O. Schumann, M. Braden, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, [Nat. Mat. **8**, 305 \(2009\)](#).
- [153] M. A. McGuire, A. D. Christianson, A. S. Sefat, B. C. Sales, M. D. Lumsden, R. Jin, E. A. Payzant, D. Mandrus, Y. Luan, V. Keppens, V. Varadarajan, J. W. Brill, R. P. Hermann, M. T. Sougrati, F. Grandjean, and G. J. Long, [Phys. Rev. B **78**, 094517 \(2008\)](#).
- [154] P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, N. Ni, J. Q. Yan, and A. Kracher, [Phys. Rev. B **80**, 060501 \(2009\)](#).
- [155] D. R. Parker, M. J. Pitcher, P. J. Baker, I. Franke, T. Lancaster, S. J. Blundell, and S. J. Clarke, [Chem. Commun. **16**, 2189 \(2009\)](#).
- [156] I. Presniakov, I. Morozov, A. Sobolev, M. Roslova, A. Boltalin, V. Son, O. Volkova, A. Vasiliev, S. Wurmehl, and B. Büchner, [J. Phys.: Cond. Mat. **25**, 346003 \(2013\)](#).
- [157] H.-H. Klauss, H. Luetkens, R. Klingeler, C. Hess, F. J. Litterst, M. Kraken, M. M. Korshunov, I. Eremin, S.-L. Drechsler, R. Khasanov, A. Amato, J. Hamann-Borrero, N. Leps, A. Kondrat, G. Behr, J. Werner, and B. Büchner, [Phys. Rev. Lett. **101**, 077005 \(2008\)](#).
- [158] G. F. Chen, W. Z. Hu, J. L. Luo, and N. L. Wang, [Phys. Rev. Lett. **102**, 227004 \(2009\)](#).

- [159] K. Sasmal, B. Lv, Z. J. Tang, F. Chen, Y. Y. Xue, B. Lorenz, A. M. Guloy, and C. W. Chu, [Phys. Rev. B **79**, 184516 \(2009\)](#).
- [160] A. S. Sefat, A. Huq, M. A. McGuire, R. Jin, B. C. Sales, D. Mandrus, L. M. D. Cranswick, P. W. Stephens, and K. H. Stone, [Phys. Rev. B **78**, 104505 \(2008\)](#).
- [161] G. Prando, O. Vakaliuk, S. Sanna, G. Lamura, T. Shiroka, P. Bonfà, P. Carretta, R. De Renzi, H.-H. Klauss, C. G. F. Blum, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, [Phys. Rev. B **87**, 174519 \(2013\)](#).
- [162] F. Steckel, R. Beck, M. Roslova, M. Abdel-Hafiez, A. U. B. Wolter, I. Morozov, S. Wurmehl, C. Hess, and B. Büchner, [J. Supercond. Nov. Magn. **28**, 1123 \(2015\)](#).
- [163] A. F. Wang, J. J. Lin, P. Cheng, G. J. Ye, F. Chen, J. Q. Ma, X. F. Lu, B. Lei, X. G. Luo, and X. H. Chen, [Phys. Rev. B **88**, 094516 \(2013\)](#).
- [164] C. He, Y. Zhang, B. P. Xie, X. F. Wang, L. X. Yang, B. Zhou, F. Chen, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, X. H. Chen, J. P. Hu, and D. L. Feng, [Phys. Rev. Lett. **105**, 117002 \(2010\)](#).
- [165] S. Deng, J. Köhler, and A. Simon, [Phys. Rev. B **80**, 214508 \(2009\)](#).
- [166] S. Graser, A. F. Kemper, T. A. Maier, H.-P. Cheng, P. J. Hirschfeld, and D. J. Scalapino, [Phys. Rev. B **81**, 214503 \(2010\)](#).
- [167] C. He, Y. Zhang, X. Wang, J. Jiang, F. Chen, L. Yang, Z. Ye, F. Wu, M. Arita, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, X. Chen, B. Xie, and D. Feng, [J. Phys. Chem. Solids **72**, 479 \(2011\)](#).
- [168] D. Johrendt, H. Hosono, R.-D. Hoffmann, and R. Pöttgen, [Zs. f. Kristallographie **226**, 435 \(2011\)](#).
- [169] M. A. Tanatar, N. Spyrison, K. Cho, E. C. Blomberg, G. Tan, P. Dai, C. Zhang, and R. Prozorov, [Phys. Rev. B **85**, 014510 \(2012\)](#).
- [170] R. Klingeler, N. Leps, I. Hellmann, A. Popa, U. Stockert, C. Hess, V. Kataev, H.-J. Grafe, F. Hammerath, G. Lang, S. Wurmehl, G. Behr, L. Harnagea, S. Singh, and B. Büchner, [Phys. Rev. B **81**, 024506 \(2010\)](#).
- [171] J.-Q. Yan, A. Kreyssig, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, A. Kracher, R. J. McQueeney, R. W. McCallum, T. A. Lograsso, A. I. Goldman, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **78**, 024516 \(2008\)](#).

- [172] S. Aswartham, M. Abdel-Hafiez, D. Bombor, M. Kumar, A. U. B. Wolter, C. Hess, D. V. Evtushinsky, V. B. Zabolotnyy, A. A. Kordyuk, T. K. Kim, S. V. Borisenko, G. Behr, B. Büchner, and S. Wurmehl, [Phys. Rev. B **85**, 224520 \(2012\)](#).
- [173] Y. Liu and T. A. Lograsso, [Phys. Rev. B **90**, 224508 \(2014\)](#).
- [174] N. Ni, A. Thaler, J. Q. Yan, A. Kracher, E. Colombier, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, and S. T. Hannahs, [Phys. Rev. B **82**, 024519 \(2010\)](#).
- [175] G. M. Zhang, Y. H. Su, Z. Y. Lu, Z. Y. Weng, D. H. Lee, and T. Xiang, [EPL **86**, 37006 \(2009\)](#).
- [176] M. M. Korshunov, I. Eremin, D. V. Efremov, D. L. Maslov, and A. V. Chubukov, [Phys. Rev. Lett. **102**, 236403 \(2009\)](#).
- [177] S. L. Skornyakov, A. A. Katanin, and V. I. Anisimov, [Phys. Rev. Lett. **106**, 047007 \(2011\)](#).
- [178] S. L. Skornyakov, V. I. Anisimov, and D. Vollhardt, [Phys. Rev. B **86**, 125124 \(2012\)](#).
- [179] S. Skornyakov, V. Anisimov, and D. Vollhardt, [JETP Letters **100**, 120 \(2014\)](#).
- [180] E. Gmelin, [Thermochimica Acta **304**, 1 \(1997\)](#).
- [181] T. Wu, G. Wu, H. Chen, Y. Xie, R. Liu, X. Wang, and X. Chen, [J. Magn. Magn. Mat. **321**, 3870 \(2009\)](#).
- [182] N. Spyrisson, M. A. Tanatar, K. Cho, Y. Song, P. Dai, C. Zhang, and R. Prozorov, [Phys. Rev. B **86**, 144528 \(2012\)](#).
- [183] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, [Phys. Rev. Lett. **93**, 267001 \(2004\)](#).
- [184] C. Hess, A. Kondrat, A. Narduzzo, J. E. Hamann-Borrero, R. Klingeler, J. Werner, G. Behr, and B. Büchner, [EPL **87**, 17005 \(2009\)](#).
- [185] Q. Deng, J. Liu, J. Xing, H. Yang, and H.-H. Wen, [Phys. Rev. B **91**, 020508 \(2015\)](#).
- [186] L. Ma, J. Dai, P. S. Wang, X. R. Lu, Y. Song, C. Zhang, G. T. Tan, P. Dai, D. Hu, S. L. Li, B. Normand, and W. Yu, [Phys. Rev. B **90**, 144502 \(2014\)](#).
- [187] E. P. Rosenthal, E. F. Andrade, C. J. Arguello, R. M. Fernandes, L. Y. Xing, X. C. Wang, C. Q. Jin, A. J. Millis, and A. N. Pasupathy, [Nat. Phys. **10**, 225 \(2014\)](#).

- [188] L. M. Wang, C.-Y. Wang, U.-C. Sou, H. C. Yang, L. J. Chang, C. Redding, Y. Song, P. Dai, and C. Zhang, [J. Phys.: Cond. Mat.](#) **25**, 395702 (2013).
- [189] P. Cai, X. Zhou, W. Ruan, A. Wang, X. Chen, D.-H. Lee, and Y. Wang, [Nat. Commun.](#) **4**, 1596 (2013).
- [190] X. Zhou, P. Cai, A. Wang, W. Ruan, C. Ye, X. Chen, Y. You, Z.-Y. Weng, and Y. Wang, [Phys. Rev. Lett.](#) **109**, 037002 (2012).
- [191] S. Ran, S. L. Bud'ko, W. E. Straszheim, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B](#) **90**, 054501 (2014).
- [192] J. Paglione and R. L. Greene, [Nat. Phys.](#) **6**, 645 (2010).
- [193] J. Murphy, M. A. Tanatar, D. Graf, J. S. Brooks, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, V. G. Kogan, and R. Prozorov, [Phys. Rev. B](#) **87**, 094505 (2013).
- [194] P. C. Canfield and S. L. Bud'ko, [Ann. Rev. Cond. Mat. Phys.](#) **1**, 27 (2010).
- [195] S. Singh, J. Shimoyama, A. Yamamoto, H. Ogino, and K. Kishio, [Physica C](#) **494**, 57 (2013).
- [196] C. Lester, J.-H. Chu, J. G. Analytis, S. C. Capelli, A. S. Erickson, C. L. Condon, M. F. Toney, I. R. Fisher, and S. M. Hayden, [Phys. Rev. B](#) **79**, 144523 (2009).
- [197] S. Jiang, H. Xing, G. Xuan, C. Wang, Z. Ren, C. Feng, J. Dai, Z. Xu, and G. Cao, [J. Phys. Cond. Mat.](#) **21**, 382203 (2009).
- [198] M. Nakajima, S. Ishida, T. Tanaka, K. Kihou, Y. Tomioka, T. Saito, C. H. Lee, H. Fukazawa, Y. Kohori, T. Kakeshita, A. Iyo, T. Ito, H. Eisaki, and S. Uchida, [Sci. Rep.](#) **4**, 5873 (2014).
- [199] A. S. Sefat, R. Jin, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. J. Singh, and D. Mandrus, [Phys. Rev. Lett.](#) **101**, 117004 (2008).
- [200] D. K. Pratt, M. G. Kim, A. Kreyssig, Y. B. Lee, G. S. Tucker, A. Thaler, W. Tian, J. L. Zarestky, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, B. N. Harmon, A. I. Goldman, and R. J. McQueeney, [Phys. Rev. Lett.](#) **106**, 257001 (2011).
- [201] A. D. Christianson, M. D. Lumsden, S. E. Nagler, G. J. MacDougall, M. A. McGuire, A. S. Sefat, R. Jin, B. C. Sales, and D. Mandrus, [Phys. Rev. Lett.](#) **103**, 087002 (2009).

- [202] D. K. Pratt, W. Tian, A. Kreyssig, J. L. Zarestky, S. Nandi, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, A. I. Goldman, and R. J. McQueeney, [Phys. Rev. Lett. **103**, 087001 \(2009\)](#).
- [203] R. M. Fernandes, D. K. Pratt, W. Tian, J. Zarestky, A. Kreyssig, S. Nandi, M. G. Kim, A. Thaler, N. Ni, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian, and A. I. Goldman, [Phys. Rev. B **81**, 140501 \(2010\)](#).
- [204] Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puzniak, P. Moll, S. Katrych, N. D. Zhigadlo, J. Karpinski, H. Keller, and B. Batlogg, [Phys. Rev. B **79**, 104521 \(2009\)](#).
- [205] S. Kasahara, T. Shibauchi, K. Hashimoto, K. Ikada, S. Tonegawa, R. Okazaki, H. Shishido, H. Ikeda, H. Takeya, K. Hirata, T. Terashima, and Y. Matsuda, [Phys. Rev. B **81**, 184519 \(2010\)](#).
- [206] A. Thaler, N. Ni, A. Kracher, J. Q. Yan, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **82**, 014534 \(2010\)](#).
- [207] M. Yi, D. H. Lu, J. G. Analytis, J.-H. Chu, S.-K. Mo, R.-H. He, R. G. Moore, X. J. Zhou, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, Z. Hussain, D. J. Singh, I. R. Fisher, and Z.-X. Shen, [Phys. Rev. B **80**, 024515 \(2009\)](#).
- [208] Z. P. Yin, K. Haule, and G. Kotliar, [Nat. Phys. **7**, 294 \(2011\)](#).
- [209] J. Fink, S. Thirupathaiah, R. Ovsyannikov, H. A. Dürr, R. Follath, Y. Huang, S. de Jong, M. S. Golden, Y.-Z. Zhang, H. O. Jeschke, R. Valentí, C. Felser, S. Dastjani Farahani, M. Rotter, and D. Johrendt, [Phys. Rev. B **79**, 155118 \(2009\)](#).
- [210] M. G. Kim, R. M. Fernandes, A. Kreyssig, J. W. Kim, A. Thaler, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, R. J. McQueeney, J. Schmalian, and A. I. Goldman, [Phys. Rev. B **83**, 134522 \(2011\)](#).
- [211] F. L. Ning, K. Ahilan, T. Imai, A. S. Sefat, M. A. McGuire, B. C. Sales, D. Mandrus, P. Cheng, B. Shen, and H.-H. Wen, [Phys. Rev. Lett. **104**, 037001 \(2010\)](#).
- [212] F. Hardy, A. E. Böhmer, D. Aoki, P. Burger, T. Wolf, P. Schweiss, R. Heid, P. Adelman, Y. X. Yao, G. Kotliar, J. Schmalian, and C. Meingast, [Phys. Rev. Lett. **111**, 027002 \(2013\)](#).
- [213] M. Abdel-Hafiez, V. Grinenko, S. Aswartham, I. Morozov, M. Roslova, O. Vakaliuk, S. Johnston, D. V. Efremov, J. van den Brink, H. Rosner, M. Kumar, C. Hess,

- S. Wurmehl, A. U. B. Wolter, B. Büchner, E. L. Green, J. Wosnitza, P. Vogt, A. Reifemberger, C. Enss, M. Hempel, R. Klingeler, and S.-L. Drechsler, [Phys. Rev. B **87**, 180507 \(2013\)](#).
- [214] N. Xu, P. Richard, X. Shi, A. van Roekeghem, T. Qian, E. Razzoli, E. Rienks, G.-F. Chen, E. Ieki, K. Nakayama, T. Sato, T. Takahashi, M. Shi, and H. Ding, [Phys. Rev. B **88**, 220508 \(2013\)](#).
- [215] T. Yoshida, I. Nishi, A. Fujimori, M. Yi, R. Moore, D.-H. Lu, Z.-X. Shen, K. Kihou, P. Shirage, H. Kito, C. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, and H. Harima, [J. Phys. Chem. Solids **72**, 465 \(2011\)](#).
- [216] T. Sato, K. Nakayama, Y. Sekiba, P. Richard, Y.-M. Xu, S. Souma, T. Takahashi, G. F. Chen, J. L. Luo, N. L. Wang, and H. Ding, [Phys. Rev. Lett. **103**, 047002 \(2009\)](#).
- [217] S. N. Khan and D. D. Johnson, [Phys. Rev. Lett. **112**, 156401 \(2014\)](#).
- [218] J. K. Dong, S. Y. Zhou, T. Y. Guan, H. Zhang, Y. F. Dai, X. Qiu, X. F. Wang, Y. He, X. H. Chen, and S. Y. Li, [Phys. Rev. Lett. **104**, 087005 \(2010\)](#).
- [219] J.-P. Reid, M. A. Tanatar, A. Juneau-Fecteau, R. T. Gordon, S. R. de Cotret, N. Doiron-Leyraud, T. Saito, H. Fukazawa, Y. Kohori, K. Kihou, C. H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, R. Prozorov, and L. Taillefer, [Phys. Rev. Lett. **109**, 087001 \(2012\)](#).
- [220] R. Thomale, C. Platt, W. Hanke, J. Hu, and B. A. Bernevig, [Phys. Rev. Lett. **107**, 117001 \(2011\)](#).
- [221] H. Hodovanets, Y. Liu, A. Jesche, S. Ran, E. D. Mun, T. A. Lograsso, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **89**, 224517 \(2014\)](#).
- [222] B. Shen, H. Yang, Z.-S. Wang, F. Han, B. Zeng, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, [Phys. Rev. B **84**, 184512 \(2011\)](#).
- [223] Y. Liu, M. A. Tanatar, W. E. Straszheim, B. Jensen, K. W. Dennis, R. W. McCallum, V. G. Kogan, R. Prozorov, and T. A. Lograsso, [Phys. Rev. B **89**, 134504 \(2014\)](#).
- [224] R. R. Urbano, E. L. Green, W. G. Moulton, A. P. Reyes, P. L. Kuhns, E. M. Bittar, C. Adriano, T. M. Garitezi, L. Bufaical, and P. G. Pagliuso, [Phys. Rev. Lett. **105**, 107001 \(2010\)](#).
- [225] H. Luo, Z. Wang, H. Yang, P. Cheng, X. Zhu, and H.-H. Wen, [Supercond. Sci. Techn. **21**, 125014 \(2008\)](#).

- [226] M. A. Tanatar, W. E. Straszheim, H. Kim, J. Murphy, N. Spyrison, E. C. Blomberg, K. Cho, J.-P. Reid, B. Shen, L. Taillefer, H.-H. Wen, and R. Prozorov, [Phys. Rev. B **89**, 144514 \(2014\)](#).
- [227] Y. J. Yan, X. F. Wang, R. H. Liu, H. Chen, Y. L. Xie, J. J. Ying, and X. H. Chen, [Phys. Rev. B **81**, 235107 \(2010\)](#).
- [228] Z. Bukowski, S. Weyeneth, R. Puzniak, J. Karpinski, and B. Batlogg, [Physica C **470**, S328 \(2010\)](#).
- [229] A. F. Wang, B. Y. Pan, X. G. Luo, F. Chen, Y. J. Yan, J. J. Ying, G. J. Ye, P. Cheng, X. C. Hong, S. Y. Li, and X. H. Chen, [Phys. Rev. B **87**, 214509 \(2013\)](#).
- [230] S. Avci, O. Chmaissem, D. Y. Chung, S. Rosenkranz, E. A. Goremychkin, J. P. Castellán, I. S. Todorov, J. A. Schlueter, H. Claus, A. Daoud-Aladine, D. D. Khalyavin, M. G. Kanatzidis, and R. Osborn, [Phys. Rev. B **85**, 184507 \(2012\)](#).
- [231] Z. Shermadini, J. Kanter, C. Baines, M. Bendele, Z. Bukowski, R. Khasanov, H.-H. Klauss, H. Luetkens, H. Maeter, G. Pascua, B. Batlogg, and A. Amato, [Phys. Rev. B **82**, 144527 \(2010\)](#).
- [232] S. W. Zhang, L. Ma, Y. D. Hou, J. Zhang, T.-L. Xia, G. F. Chen, J. P. Hu, G. M. Luke, and W. Yu, [Phys. Rev. B **81**, 012503 \(2010\)](#).
- [233] M. Hirano, Y. Yamada, T. Saito, R. Nagashima, T. Konishi, T. Toriyama, Y. Ohta, H. Fukazawa, Y. Kohori, Y. Furukawa, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, and H. Eisaki, [J. Phys. Soc. Jap. **81**, 054704 \(2012\)](#).
- [234] M. Abdel-Hafiez, S. Aswartham, S. Wurmehl, V. Grinenko, C. Hess, S.-L. Drechsler, S. Johnston, A. U. B. Wolter, B. Büchner, H. Rosner, and L. Boeri, [Phys. Rev. B **85**, 134533 \(2012\)](#).
- [235] S. L. Bud'ko, Y. Liu, T. A. Lograsso, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **86**, 224514 \(2012\)](#).
- [236] K. R. Shirer, A. C. Shockley, A. P. Dioguardi, J. Crocker, C. H. Lin, N. apRoberts Warren, D. M. Nisson, P. Klavins, J. C. Cooley, Y.-f. Yang, and N. J. Curro, [Proc. Nat. Acad. Sci. **109**, E3067 \(2012\)](#).
- [237] Y.-F. Yang and D. Pines, [Proc. Nat. Acad. Sci. **109**, E3060 \(2012\)](#).

- [238] D. Fang, X. Shi, Z. Du, P. Richard, H. Yang, X. X. Wu, P. Zhang, T. Qian, X. Ding, Z. Wang, T. K. Kim, M. Hoesch, A. Wang, X. Chen, J. Hu, H. Ding, and H.-H. Wen, [ArXiv e-prints](#) (2014), [arXiv:1412.0945](#) .
- [239] D. Johrendt and R. Pöttgen, [Physica C](#) **469**, 332 (2009), superconductivity in Iron-Pnictides.
- [240] K. Ohgushi and Y. Kiuchi, [Phys. Rev. B](#) **85**, 064522 (2012).
- [241] D. V. Evtushinsky, A. A. Kordyuk, V. B. Zabolotnyy, D. S. Inosov, T. K. Kim, B. Büchner, H. Luo, Z. Wang, H.-H. Wen, G. Sun, C. Lin, and S. V. Borisenko, [J. Phys. Soc. Jap.](#) **80**, 023710 (2011).
- [242] A. E. Karkin, T. Wolf, and B. N. Goshchitskii, [J. Phys. Cond. Matt.](#) **26**, 275702 (2014).
- [243] G. Wu, R. H. Liu, H. Chen, Y. J. Yan, T. Wu, Y. L. Xie, J. J. Ying, X. F. Wang, D. F. Fang, and X. H. Chen, [EPL](#) **84**, 27010 (2008).
- [244] G. Friemel, *Transportmessungen an 122-Eisenarsenid-Supraleitern*, Master’s thesis, TU Dresden (2010).
- [245] F. Rullier-Albenque, D. Colson, A. Forget, and H. Alloul, [Phys. Rev. Lett.](#) **103**, 057001 (2009).
- [246] H.-H. Kuo, J.-H. Chu, S. C. Riggs, L. Yu, P. L. McMahon, K. De Greve, Y. Yamamoto, J. G. Analytis, and I. R. Fisher, [Phys. Rev. B](#) **84**, 054540 (2011).
- [247] C. L. Zentile, J. Gillett, S. E. Sebastian, and J. R. Cooper, [ArXiv e-prints](#) (2009), [arXiv:0911.1259](#) .
- [248] Y. Tanabe, K. K. Huynh, T. Urata, S. Heguri, G. Mu, J. T. Xu, R. Nouchi, and K. Tanigaki, [Phys. Rev. B](#) **86**, 094510 (2012).
- [249] T. Ando, T. Nakanishi, and R. Saito, [J. Phys. Soc. Japan](#) **67**, 2857 (1998).
- [250] J. G. Analytis, R. D. McDonald, J.-H. Chu, S. C. Riggs, A. F. Bangura, C. Kucharczyk, M. Johannes, and I. R. Fisher, [Phys. Rev. B](#) **80**, 064507 (2009).
- [251] L. Fang, H. Luo, P. Cheng, Z. Wang, Y. Jia, G. Mu, B. Shen, I. I. Mazin, L. Shan, C. Ren, and H.-H. Wen, [Phys. Rev. B](#) **80**, 140508 (2009).
- [252] E. D. Mun, S. L. Bud’ko, N. Ni, A. N. Thaler, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B](#) **80**, 054517 (2009).

- [253] L. Fanfarillo, E. Cappelluti, C. Castellani, and L. Benfatto, [Phys. Rev. Lett. **109**, 096402 \(2012\)](#).
- [254] V. Brouet, P.-H. Lin, Y. Texier, J. Bobroff, A. Taleb-Ibrahimi, P. Le Fèvre, F. Bertan, M. Casula, P. Werner, S. Biermann, F. Rullier-Albenque, A. Forget, and D. Colson, [Phys. Rev. Lett. **110**, 167002 \(2013\)](#).
- [255] Y. Imai, F. Nabeshima, D. Nakamura, T. Katase, H. Hiramatsu, H. Hosono, and A. Maeda, [J. Phys. Soc. Japan **82**, 043709 \(2013\)](#).
- [256] H. Hodovanets, E. D. Mun, A. Thaler, S. L. Bud'ko, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **83**, 094508 \(2011\)](#).
- [257] D. S. Inosov, J. T. Park, P. Bourges, D. L. Sun, Y. Sidis, A. Schneidewind, K. Hradil, D. Haug, C. T. Lin, B. Keimer, and V. Hinkov, [Nat. Phys. **6**, 178 \(2010\)](#).
- [258] T. Morinari, E. Kaneshita, and T. Tohyama, [Phys. Rev. Lett. **105**, 037203 \(2010\)](#).
- [259] Y. Machida, K. Tomokuni, T. Isono, K. Izawa, Y. Nakajima, and T. Tamegai, [Physica E **43**, 714 \(2011\)](#).
- [260] A. E. Böhmer, P. Burger, F. Hardy, T. Wolf, P. Schweiss, R. Fromknecht, M. Reinecker, W. Schranz, and C. Meingast, [Phys. Rev. Lett. **112**, 047001 \(2014\)](#).
- [261] M. Yoshizawa, D. Kimura, T. Chiba, S. Simayi, Y. Nakanishi, K. Kihou, C.-H. Lee, A. Iyo, H. Eisaki, M. Nakajima, and S. ichi Uchida, [J. Phys. Soc. Japan **81**, 024604 \(2012\)](#).
- [262] M. Yoshizawa and S. Simayi, [Mod. Phys. Lett. B **26**, 1230011 \(2012\)](#).
- [263] J.-H. Chu, H.-H. Kuo, J. G. Analytis, and I. R. Fisher, [Science **337**, 710 \(2012\)](#).
- [264] S. Nandi, M. G. Kim, A. Kreyssig, R. M. Fernandes, D. K. Pratt, A. Thaler, N. Ni, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, J. Schmalian, R. J. McQueeney, and A. I. Goldman, [Phys. Rev. Lett. **104**, 057006 \(2010\)](#).
- [265] Y. Gallais, R. M. Fernandes, I. Paul, L. Chauvière, Y.-X. Yang, M.-A. Méasson, M. Cazayous, A. Sacuto, D. Colson, and A. Forget, [Phys. Rev. Lett. **111**, 267001 \(2013\)](#).
- [266] A. P. Dioguardi, J. Crocker, A. C. Shockley, C. H. Lin, K. R. Shirer, D. M. Nisson, M. M. Lawson, N. apRoberts Warren, P. C. Canfield, S. L. Bud'ko, S. Ran, and N. J. Curro, [Phys. Rev. Lett. **111**, 207201 \(2013\)](#).

- [267] L. Bossoni, P. Carretta, W. P. Halperin, S. Oh, A. Reyes, P. Kuhns, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **88**, 100503 \(2013\)](#).
- [268] L. Bossoni, P. Carretta, A. Thaler, and P. C. Canfield, [Phys. Rev. B **85**, 104525 \(2012\)](#).
- [269] K. Matan, R. Morinaga, K. Iida, and T. J. Sato, [Phys. Rev. B **79**, 054526 \(2009\)](#).
- [270] N. Qureshi, P. Steffens, S. Wurmehl, S. Aswartham, B. Büchner, and M. Braden, [Phys. Rev. B **86**, 060410 \(2012\)](#).
- [271] G. S. Tucker, R. M. Fernandes, H.-F. Li, V. Thampy, N. Ni, D. L. Abernathy, S. L. Bud'ko, P. C. Canfield, D. Vaknin, J. Schmalian, and R. J. McQueeney, [Phys. Rev. B **86**, 024505 \(2012\)](#).
- [272] C. Lester, J.-H. Chu, J. G. Analytis, T. G. Perring, I. R. Fisher, and S. M. Hayden, [Phys. Rev. B **81**, 064505 \(2010\)](#).
- [273] K. Matan, S. Ibuka, R. Morinaga, S. Chi, J. W. Lynn, A. D. Christianson, M. D. Lumsden, and T. J. Sato, [Phys. Rev. B **82**, 054515 \(2010\)](#).
- [274] R. M. Fernandes, A. E. Böhrer, C. Meingast, and J. Schmalian, [Phys. Rev. Lett. **111**, 137001 \(2013\)](#).
- [275] H. Kontani, T. Saito, and S. Onari, [Phys. Rev. B **84**, 024528 \(2011\)](#).
- [276] Y. Inoue, Y. Yamakawa, and H. Kontani, [Phys. Rev. B **85**, 224506 \(2012\)](#).
- [277] C.-C. Chen, J. Maciejko, A. P. Sorini, B. Moritz, R. R. P. Singh, and T. P. Devereaux, [Phys. Rev. B **82**, 100504 \(2010\)](#).
- [278] W. Lv, J. Wu, and P. Phillips, [Phys. Rev. B **80**, 224506 \(2009\)](#).
- [279] R. M. Fernandes, A. V. Chubukov, J. Knolle, I. Eremin, and J. Schmalian, [Phys. Rev. B **85**, 024534 \(2012\)](#).
- [280] P. Chandra, P. Coleman, and A. I. Larkin, [Phys. Rev. Lett. **64**, 88 \(1990\)](#).
- [281] C. Xu, M. Müller, and S. Sachdev, [Phys. Rev. B **78**, 020501 \(2008\)](#).
- [282] C. Fang, H. Yao, W.-F. Tsai, J. Hu, and S. A. Kivelson, [Phys. Rev. B **77**, 224509 \(2008\)](#).
- [283] Y. Kamiya, N. Kawashima, and C. D. Batista, [Phys. Rev. B **84**, 214429 \(2011\)](#).

- [284] S. Onari and H. Kontani, [Phys. Rev. Lett. **103**, 177001 \(2009\)](#).
- [285] J.-F. Ge, Z.-L. Liu, C. Liu, C.-L. Gao, D. Qian, Q.-K. Xue, Y. Lin, and J.-F. Jia, [Nat. Mat. **14**, 285 \(2015\)](#).
- [286] S.-H. Baek, D. V. Efremov, J. M. Ok, J. S. Kim, J. van den Brink, and B. Büchner, [Nat. Mat. **14**, 210 \(2014\)](#).

Liste der Veröffentlichungen

1. "Spin density wave order and fluctuations in Mn_3Si : A transport study"
Frank Steckel, Steven Rodan, Regina Hermann, Christian G. F. Blum, Sabine Wurmehl, Bernd Büchner, and Christian Hess
Phys. Rev. B **90**, 134411 (2014);
2. "Crystal Growth, Structure, and Transport Properties of the Charge-Transfer Salt Picene/2,3,5,6-Tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane"
Benjamin Mahns, Olga Kataeva, Daut Islamov, Silke Hampel, **Frank Steckel**, Christian Hess, Martin Knupfer, Bernd Büchner, Cameliu Himcinschi, Torsten Hahn, Roman Renger, and Jens Kortus
Cryst. Growth. Des., **14** (3), 1338 (2014);
3. "Characterization of doped $\text{Na}(\text{Fe}_{1-x}\text{T}_x)\text{As}$ single crystals with $\text{T}=\text{Pd}$, Ni , Cr , and Mn "
Frank Steckel, Robert Beck, Maria Roslova, Mahmoud Abdel-Hafiez, Anja U.B. Wolter-Giraud, Igor Morozov, Sabine Wurmehl, Christian Heß, and Bernd Büchner
J. Supercond. Nov. Magn., **28**, 1123 (2015);
4. "Crystal growth and the electronic phase diagram of the $4d$ doped $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Rh}_x\text{As}$ in comparison with $3d$ doped $\text{Na}_{1-\delta}\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{As}$ "
Frank Steckel, Maria Roslova, Robert Beck, Igor Morozov, Saicharan Aswartham, Daniil Evtushinsky, Christian G. F. Blum, Mahmoud Abdel-Hafiez, Dirk Bombor, Janek Maletz, Sergey Borisenko, Andrei V. Shevelkov, Anja U. B. Wolter, Christian Hess, Sabine Wurmehl, and Bernd Büchner
Phys. Rev. B, im Druck.

Danksagung

Herrn Prof. Bernd Büchner gilt mein herzlicher Dank für die wissenschaftlichen Diskussionen und die Bereitstellung der technischen Möglichkeiten, die ich sehr zu schätzen gelernt habe.

Ich danke auch Herrn Prof. Rüdiger Klingeler für seine freundliche und unkomplizierte Art, mit der er die Aufgabe des Zweitgutachters übernommen hat.

Herr Dr. Christian Heß hat mich als Betreuer während meiner gesamten Zeit am Leibniz-Institut für Festkörper und Werkstoffforschung begleitet. Ich danke ihm für die Anleitung in jeglicher Hinsicht. Sein fundiertes Wissen und seine wissenschaftliche Qualität haben meine eigene Arbeit hervorragend unterstützt. Durch seine Erfahrung konnte er mich jederzeit motivieren. Ihm gilt ganz besonders mein Dank und meine Achtung.

Ich möchte mich auch bei Frau Dr. Sabine Wurmehl bedanken, die oft zur hohen wissenschaftlichen Qualität von Diskussionen beitrug, sowie ihrem Team, welches qualitativ hochwertige Kristalle herstellte, die die Untersuchungen erst ermöglichten. Im Einzelnen waren das Christian Blum, Robert Beck, Maria Roslova, Igor Morozov, Dr. Saicharan Aswartham und Seunghyun Khim. An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Sheng Ran, Sergey Bud'ko und Prof. Paul Canfield, sowie Prof. Hidenori Tagaki für die zur Verfügung gestellten Kristalle bedanken.

Im Transportlabor haben mich Dr. Oleg Mityashkin, Dr. Ashwin Mohan, Oleksii Vakaliuk und Dr. Nikolai Hlubek in die experimentelle Arbeit eingewiesen und standen mir immer zur Seite, wenn ich Hilfe nötig hatte. Genauso möchte ich Dr. Danny Baumann, Stephan Zimmermann, Dr. Ronny Schlegel, Uwe Gräfe, Richard Hentrich und der gesamten Doktorandenschaft des Instituts für Festkörperforschung für die vielen fruchtbaren und unterhaltsamen Gespräche danken.

Bedanken möchte ich mich auch bei Kerstin Höllerer und ihrem Team im Sekretariat, sie haben mir immer den Rücken für die wissenschaftliche Arbeit freigehalten und mich bei jeglicher Art von Organisation unterstützt.

Ein Riesendank gebührt meinen Eltern Karin und Karlheinz Steckel, die mir immer den Rücken freigehalten haben und ohne die ich nicht bis hierhin gekommen wäre. Bei ihnen, Anne Büttner und Angela Steckel bedanke ich mich für die Unterstützung und das schnelle und unermüdliche Korrekturlesen.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Diese Arbeit wurde unter Betreuung von Prof. Büchner am Institut für Festkörperforschung (IFF) des Institutes für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden e.V. (IFW Dresden) angefertigt. Es haben keine früheren erfolglosen Promotionsverfahren stattgefunden.

Ich erkenne hiermit die Promotionsordnung der Fakultät Mathematik und Naturwissenschaften der Technischen Universität Dresden vom 18.06.2014 an.

Frank Steckel
Dresden, Mai 2015